

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Annick VARAGNAT-CLEMENT

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Assistante à la Faculté des Sciences

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CERTAINS ENYNOLS

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS

G. DESCOTES

} Examinateurs

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Annick VARAGNAT-CLEMENT

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Assistante à la Faculté des Sciences

Première Thèse :

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE CERTAINS ENYNOLS

Deuxième Thèse :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 14 Décembre 1963 devant la Commission d'examen :

MM. J. COLONGE

Président

R. PÂRIS

G. DESCOTES

} Examineurs

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON
DOUIN
MOUSSA
GAUTHIER H.

Professeurs Honoraires

MM. LOCQUIN de LARAMBERGUE SOLLAUD MENTZER MOUSSA	MM. JAFFARD DOUIN EYRAUD H. DEJARDIN VIRET
---	--

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD - BODIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie	MM. SARAZIN	Physique nucléaire
PRETTRE	Chimie industrielle	BODIN	Microbiologie et Mycologie
COURTY	Chimie-physique	PERES	Physiologie
KUHNER	Botanique	MESNARD	Electronique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée	GRANDMONTAGNE	Physique
PARIS	Chimie minérale	BOUTILLIER	Minéralogie
AUMERAS	Chimie	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
COLONGE	Chimie organique	DREUX	Chimie organique
JANIN	Physique expérimentale	TEICHNER	Chimie industrielle
FLANDRIN	Géologie appliquée	PAVANS de CECCATY	Zoologie
BERNARD	Physique industrielle	MERLIN	Chimie analytique
DUFAY J.	Astronomie	DUFAY M.	Physique de l'Atmosphère
NIGON	Zoologie expérimentale	FRAISSE	Mathématiques
GAUTHIER H.	Géologie générale	LUBET	Physiologie
WAUTIER	Zoologie	PHILBERT	Physique nucléaire
CHOPIN	Chimie biologique	COHEN-ADAD	Chimie
CUEILLERON	Chimie	DAVID L.	Géologie générale
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral	CHANEL	Psychophysiologie
EYRAUD C.	Chimie-physique appliquée		

Professeurs sans chaire.

MM. GAUME	Physique	MM. CHENEVOY	Géologie appliquée
DEPRAZ	Physique nucléaire	GINET	Zoologie
FERON	Mathématiques	ASCH	Physique
LAFOURGUE	Physique	MAURY	Mathématiques
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.	MICHEL P.	Minéralogie
UZAN	Physique S. P. C. N.	DUCET	Biologie végétale
GAUTHIER J.	Chimie		

Maîtres de Conférences

Mlle. MAITROT	Physique	MM. MATHIEU	Mécanique des Fluides
Mme ERICSON	Physique générale	ERBEIA	Physique
GEVIN	Géologie générale	DESCOTES	Chimie organique
PONASSE	Mathématiques	PICARD	Mathématiques
d'INCAN	Physique	LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique	DEMARCQ	Géologie générale
LEFEBVRE	Mathématiques	MICHEL G.	Biochimie
PERNET	Mathématiques	LEBRETON	Biologie végétale
CHERY	Physique	DAVID J.	Biologie animale
BERGEON	Physique C. S. U.	TOUSSET	Chimie propédeutique.
Mlle. GAUTHERON	Chimie Biologique		

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON Chimie

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Conseiller Administratif

M. BURNET



A MON MAITRE : Monsieur J. COLONGE

Directeur

de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de Lyon

Professeur

à la Faculté des Sciences de Lyon.

Témoignage de profonde et respectueuse gratitude.

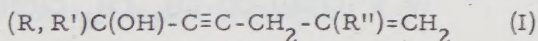
INTRODUCTION

L'objet du présent travail est la synthèse d'alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques et l'étude de quelques-unes de leurs propriétés.

Les propriétés étudiées peuvent être classées en deux groupes :

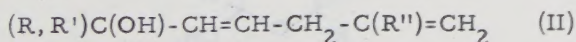
- des réactions d'addition sur la triple liaison : parmi ces réactions, nous avons envisagé l'addition d'une molécule d'hydrogène et celle d'une molécule d'eau.
- la substitution du groupement hydroxyle par un atome de chlore, puis la substitution de celui-ci par un groupement alcoyle.

Nous diviserons le présent exposé en cinq chapitres : dans le premier chapitre, nous envisagerons la préparation des alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques (I) :



par condensation du dérivé cuivreux d'un alcool α -acétylénique vrai et d'un halogénure allylique. Nous étudierons également les limites d'emploi de cette réaction quant au choix de l'alcool et de l'halogénure à opposer dans la condensation.

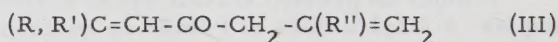
La triple liaison des alcools (I) peut être réduite par l'aluminohydruure de lithium pour donner naissance à une double liaison en configuration "trans", ce qui permet la préparation d'alcools α , δ -diéthyléniques (II) :



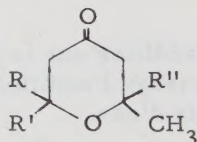
En effet, bien que l'aluminohydrure de lithium ne permette pas, en général, la réduction des liaisons acétyléniques, la présence d'une fonction alcool en α favorise la réduction. Cette propriété sera étudiée au Chapitre II.

On sait que le sulfate mercurique est un catalyseur puissant d'hydratation ; l'emploi de solutions aqueuses de ce réactif permet l'hydratation des triples liaisons et l'obtention de composés cétoniques ; cependant, on sait également que, s'il existe en α de la liaison acétylénique une fonction alcool, ces mêmes solutions provoquent, outre l'hydratation, l'isomérisation de ces alcools α -acétyléniques en cétones α -éthyléniques. Cette isomérisation est connue sous le nom d'isomérisation de Meyer-Schuster. L'étude de l'hydratation des systèmes insaturés des alcools (I) et de leur isomérisation fera l'objet du Chapitre III. Cette étude nous permettra de déterminer les facteurs influençant les proportions relatives de ces deux réactions concurrentes et d'isoler divers composés cétoniques :

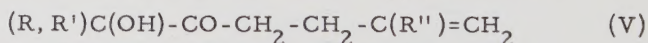
- des cétones diéthyléniques (III), isomères des alcools initiaux (I) :



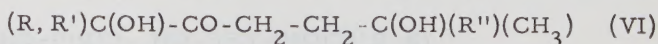
- des polyalcoyltétrahydropyrones-4 (IV) résultant de l'hydratation cyclisante des cétones (III) :



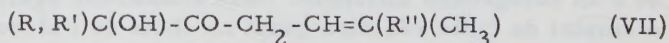
- des alcools α -cétoniques δ -éthyléniques (V), formés par hydratation directe de la triple liaison de l'alcool initial (I) :



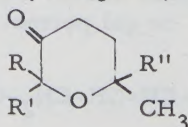
- des glycols cétoniques (VI) provenant de l'hydratation totale des systèmes insaturés des alcools (I) ($R'' \neq H$) :



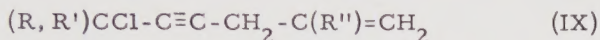
- des alcools α -cétoniques γ -éthyléniques (VII) résultant de la semidéshydratation du glycol cétonique (VI) ($R'' \neq H$) :



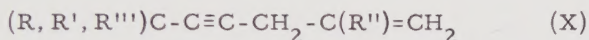
- des polyalcoyltétrahydropyrones-3 (VIII) provenant de la cyclodéshydratation du glycol cétonique (VI) ou de la cyclisation des alcools α -cétoniques γ -éthyléniques (VII) ($R'' \neq H$) :



Dans le Chapitre IV, nous envisagerons la substitution du groupement hydroxyle par un atome de chlore ce qui nous permettra de préparer des chlorures α -acétyléniques δ -éthyléniques (IX) :



qui pourront réagir à leur tour avec des organomagnésiens mixtes pour donner naissance à des hydrocarbures acétyléniques β -éthyléniques (X) :



La synthèse de ces hydrocarbures fera l'objet du Chapitre V.

Avant d'aborder l'exposé de ces recherches, nous désirons exprimer à Monsieur le Professeur J. COLONGE notre profonde et respectueuse gratitude pour la sollicitude bienveillante avec laquelle il a constamment guidé nos recherches.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur le Professeur R. PARIS et à Monsieur G. DESCOTES, Maître de Conférences, pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre Jury.

Nous tenons à remercier le personnel du laboratoire de microanalyse C.N.R.S. de la chaire de Chimie organique de la Faculté des Sciences de Lyon et particulièrement Monsieur et Madame SEMET pour leur collaboration amicale et dévouée.

Nos remerciements vont également à Madame RANC pour son aide au cours de la rédaction de ce travail.

Puissent enfin tous nos camarades de laboratoire trouver ici l'expression de notre profonde sympathie.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

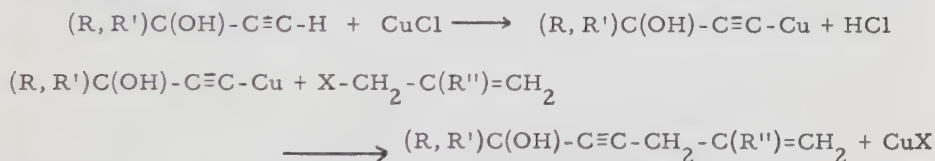
CHAPITRE I

ALCOOLS α -ACETYLENIQUES δ -ETHYLENIQUES

BIBLIOGRAPHIE.

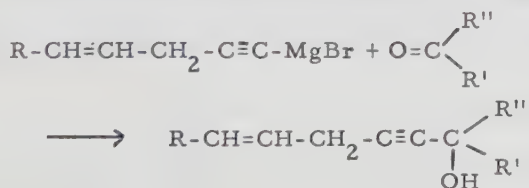
Les alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques peuvent s'obtenir par condensation d'un alcool α -acétylénique vrai et d'un halogénure allylique en présence de chlorure cuivreux.

Cette méthode, due à COLONGE et FALCOTET (1, 2), consiste à préparer le dérivé cuivreux de l'alcool α -acétylénique vrai puis à le faire réagir sur l'halogénure allylique suivant le schéma réactionnel :



BAYER (3, 4, 5) propose une méthode voisine de la précédente : le chlorure cuivreux étant employé non plus comme réactif mais comme catalyseur.

En pratique, ce mode de synthèse est, à l'heure actuelle, le plus intéressant ; cependant, d'autres méthodes ont été proposées : citons GUILLEMONAT et BERTRAND (6) qui font réagir un aldéhyde ou une cétone sur l'organomagnésien mixte dérivé d'un hydrocarbure allyl-acétylénique vrai suivant le schéma réactionnel :



mais, les hydrocarbures allylacétyléniques sont difficilement accessibles, et l'on n'obtient que des alcools secondaires ou tertiaires.

Enfin, CONIA (7), étudiant la préparation des alcools acétyléniques disubstitués par condensation du dérivé sodé acétylénique d'un alcool α -acétylénique (la fonction alcool étant préalablement bloquée sous forme semiacétalique) sur un halogénure d'alcoyle suivant le schéma :



a essayé une généralisation de cette réaction par l'emploi d'halogénure allylique et n'a obtenu que des produits résineux.

REACTIONS SECONDAIRES

Lors de la condensation d'un alcool α -acétylénique et d'un halogénure allylique en présence de chlorure cuivreux, des réactions secondaires ont lieu provoquant une baisse du rendement de la condensation ; ces réactions secondaires sont dues principalement à l'hydrolyse et à l'oxydation.

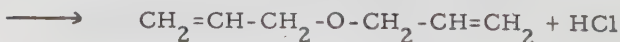
I - Hydrolyse

1) La condensation s'effectuant en milieu aqueux, l'halogénure subit une hydrolyse en alcool α -éthylénique correspondant, suivant le schéma (II) :



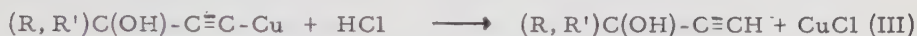
Cette hydrolyse serait, selon HATCH et ESTES (8) catalysée par le chlorure cuivreux.

Une deuxième réaction pourrait également se produire conduisant à la formation d'un éther-oxyde (8) :



Pour éviter l'hydrolyse de l'halogénure et la baisse de rendement qui s'en suit, nous avons essayé d'additionner, goutte à goutte, cet halogénure à la masse réactionnelle au lieu de l'ajouter en une seule fois comme l'indique la méthode générale. Aucune amélioration n'ayant été constatée, il semble que l'échec de cet essai soit imputable au rapport constant qui existe entre les cinétiques de l'hydrolyse et de la condensation. Ce facteur est prépondérant dans le cas où le dérivé cuivreux acétylénique se forme immédiatement et est insoluble dans le milieu réactionnel, en particulier, pour les alcools primaires, la condensation s'effectuant dans ce cas plus lentement que l'hydrolyse.

2) Une deuxième cause de baisse de rendement est due à la décomposition par l'acide chlorhydrique, précédemment libéré, de l'acétylure cuivreux selon le schéma (III) :



L'importance de la baisse de rendement due à l'hydrolyse varie avec l'alcool envisagé : elle est prépondérante lorsque le dérivé cuivreux se formant immédiatement par simple mélange des réactifs, précipite dans le milieu réactionnel ; en particulier, pour les alcools primaires. Dans ce cas, la méthode de BAYER (3) utilisant le chlorure cuivreux comme catalyseur, donne des résultats sensiblement supérieurs. Quant aux alcools tertiaires, les deux méthodes donnent des rendements voisins (4) : en effet, le dérivé cuivreux des alcools tertiaires ne se forme pas instantanément et le milieu réactionnel reste en général homogène après mélange des réactifs ; cela revient donc à employer le chlorure cuivreux comme catalyseur. Nous démontrerons dans le cas de ces alcools, que le dérivé cuivreux ne commence à se former et à précipiter, qu'après une heure d'agitation.

Enfin, il semble que le pH joue un rôle prédominant (3, 4), les valeurs optimales seraient pour les alcools primaires : 8-9 (3) ; pour les alcools secondaires : 7,5 - 8,5 (3) et pour les alcools tertiaires : 5 - 5,5 (4).

Dans le cas de la condensation de l'alcool propargylique et du chlorure d'allyle, les rendements en fonction du pH seraient les suivants (3) :

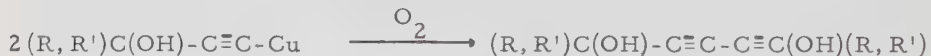
pH	Rdt
2,9 - 3,2	6 - 7 %
3,9 - 4	16 %
5 - 6	19 %
7 - 8	47 %
8 - 9	78 %

II - Oxydation.

Une deuxième cause de baisse du rendement est l'oxydation par l'oxygène de l'air :

a) du chlorure cuivreux en chlorure cuivrique : on sait que cette oxydation est importante en solution aqueuse.

b) de l'acétylure cuivreux entraînant une duplication de la molécule en glycol diacétylénique correspondant :



Cette réaction a d'ailleurs reçu de nombreuses applications (9) pour la synthèse de telles molécules.

Il est aisé de supprimer ces oxydations en opérant en atmosphère inerte.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Dans un flacon de 1000 cm³, on place 130 g de chlorure d'ammonium, 35 g (1/3 mole) de chlorure cuivreux à 95 %, 450 cm³ d'eau et 1/3 mole d' α -alcynol. On purge à l'azote et agite jusqu'à dissolution complète des réactifs. On ajoute alors, en une seule fois et le plus rapidement possible, la quantité théorique d'ammoniaque pour neutraliser l'acide chlorhydrique libéré (33 cm³, d = 0,932) par la formation de l'acétylure cuivreux et 0,37 molécule (soit un excès de 10 %) d'halogénure allylique. On purge de nouveau à l'azote, bouche le flacon et agite pendant deux à trois heures suivant les réactifs employés. Dans tous les cas, on observe au début une élévation de température d'une dizaine de degrés accompagnée d'une décoloration de la solution (et disparition éventuelle du précipité de dérivé cuivreux). Lorsque la réaction est terminée, le pH est voisin de 1.

La masse réactionnelle est extraite trois fois par 100 cm³ d'éther. Les couches étherées sont groupées et lavées avec 50 cm³ d'eau saturée de chlorure de sodium puis avec une solution à 10 % de carbonate de sodium. On sèche sur carbonate de sodium anhydre. Après avoir chassé l'éther, on entraîne à la vapeur d'eau de façon à éliminer complètement les acétylures cuivreux. On décante l'hydrodistillat, extrait par 3 fois 100 cm³ d'éther ; les fractions étherées sont groupées et séchées sur carbonate de potassium anhydre. L'éther est chassé et le résidu est distillé sous pression réduite. Les têtes de cette distillation sont constituées par de l'alcool α -éthylénique provenant de l'hydrolyse de l'halogénure allylique et de l' α -alcynol n'ayant pas réagi.

Matières premières.

Pour étudier les possibilités de cette réaction, nous avons envisagé différents halogénures allyliques et différents alcynols.

A - Halogénures allyliques

1 - Chlorures

- Chloro-1 propène-2 (chlorure d'allyle) : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$

- Méthyl-2 chloro-1 propène-2 (Chlorure de méthallyle)
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{Cl}$.

2 - Bromures

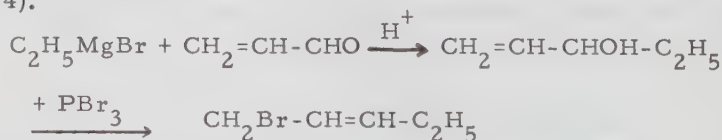
- Bromo-1 butène-2 (bromure de crotyle) $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$,

obtenu par bromhydratation du butadiène selon la technique décrite par un brevet français (10) : l'acide bromhydrique, préparé par action du brome sur la tétraline, est dissous dans l'acide acétique glacial (100 p. de CH_3COOH pour 57 p. de HBr), puis on fait barboter le butadiène à température ordinaire dans la solution ainsi obtenue (lorsque la température s'élève, on refroidit par un bain d'eau). On verse ensuite la masse réactionnelle sur de la glace. On décante la couche organique. Après séchage de cette fraction organique sur sulfate de sodium anhydre, on chasse le butadiène et distille le résidu à la colonne Hempel. On obtient ainsi un mélange bouillant à 94° sous 754 mm de mercure avec un rendement de 48 %. Ce liquide est composé principalement des bromures suivants :



Il a d'ailleurs été démontré (11) que la simple distillation du bromure de crotyle (I) à la colonne Hempel provoquait une isomérisation partielle en (II).

- Bromo-1 pentène-2 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$, obtenu par bromuration de l'éthylvinylcarbinol au moyen du tribromure de phosphore en présence de pyridine selon la méthode classique (12). L'alcool est préparé par condensation de l'acroléine fraîchement distillée et conservée sur hydroquinone et du bromure d'éthylmagnésium à -15° en solution étherée selon la technique décrite par LESPIEAU (13) et KOHLER (14).



- Bromo-1 octène-2



B - Alcools α -acétyléniques vrais

1 - Alcool primaire

- Propyne-1 ol-3 (alcool propargylique) $\text{CH}_2\text{OH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
Produit commercial.

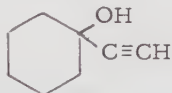
2 - Alcool secondaire

- Butyne-1 ol-3

$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{C}\equiv\text{CH}$. Produit commercial en solution à 30%.

3 - Alcools tertiaires. Produits commerciaux.

- Méthyl-3 butyne-1 ol-3 : $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$
- Méthyl-3 pentyne-1 ol-3 : $(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$
- Diméthyl-3, 7 octène-6 yne-1 ol-3 (déhydrolinalol) :
 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{C}\equiv\text{CH}$
- Ethynyl-1 cyclohexanol-1 :



CONDENSATIONS

A - Alcool propargylique

1) Méthode de COLONGE et FALCOTET

Le dérivé cuivreux dérivant de cet alcool se forme instantanément et est insoluble dans le milieu réactionnel.

a) Action du chlorure d'allyle

Hexène-5 yne-2 ol-1 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$



Réactifs - Dérivé cuivreux de 19 g d'alcool propargylique (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,4 mole) soit un excès de 20 %.

Au bout de 30 minutes environ d'agitation, on note une élévation de température d'une dizaine de degrés et la disparition du précipité cuivreux. On poursuit l'agitation pendant 5 heures ; Rdt = 13 %.

Liquide, $\text{Eb}_{27} = 89^\circ$; $\text{Eb}_{19} = 81^\circ$; $n_D^{25} = 1,4750$;
 $d_4^{25} = 0,932$. Ce composé a déjà été préparé par COLONGE et FALCOTET (1) et par BAYER (3 - 5).

b) Action du chlorure de méthallyle.

Méthyl-5 hexène-5 yne-2 ol-1 $C_7H_{10}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de : 19 g d'alcool propargylique (0,33 mole)
Chlorure de méthallyle : 33 g (soit un excès de 10 %).

Au bout d'une heure environ, on observe la disparition du précipité. On agite pendant 5 heures. Rdt = 13 %.

Liquide, $Eb_{12} = 87^\circ$; $n_D^{25} = 1,4750$; $d_4^{25} = 0,920$.

COLONGE et FALCOTET (1) indiquent : $Eb_{14} = 85^\circ$;
 $n_D^{20} = 1,4770$; $d_4^{21} = 0,927$; BAYER (3-5) : $Eb_{15} = 90-91^\circ$;
 $n_D^{20} = 1,4771$; $d_4^{20} = 0,920$.

2 - Méthode décrite par BAYER (3-5).

Dans un ballon de 1 litre, muni d'un agitateur central, d'un réfrigérant, d'une boule à brome, d'une gaine thermométrique et d'une arrivée d'azote, nous plaçons : 20 g de chlorure cuivreux, 95 g (0,89 mole) de carbonate de sodium anhydre, 300 cm³ d'acétone et 104 g (1,78 mole) d'alcool propargylique. On purge le ballon à l'azote, puis on fait arriver ce gaz lentement. On chauffe à 60° sous agitation.

1,78 moles de chlorure d'allyle sont alors additionnés goutte à goutte en 6 h (la température étant maintenue à 60°) ; puis on chauffe pendant 4 h sous agitation.

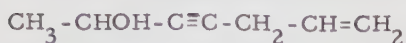
On filtre ensuite le précipité. Celui-ci est lavé à l'acétone. L'acétone est chassée et le résidu entraîné à la vapeur d'eau. L'hydrodistillat est extrait 3 fois par 100 cm³ d'éther. Les couches étherées sont réunies, séchées sur sulfate de sodium anhydre. Après départ du solvant, on distille sous pression réduite. Les rendements obtenus sont :

- avec le chlorure d'allyle : 33 %
- avec le chlorure de méthallyle : 21 %

B - Butyne-1 ol-3 .

L'acétylure cuivreux dérivant de cet alcool commence à se former dès le mélange des réactifs mais plus lentement que dans le cas de l'alcool propargylique..

Heptène-6 yne-3 ol-2 $C_7H_{10}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 77 g de butyne-1 ol-3
en solution à 30 % (0,33 mole)
Chlorure allyle : 30 g (0,4 mole) soit un excès de 20 %.

La solution est décolorée au bout de 20 minutes d'agitation.
On agite pendant 7 heures. Après traitements habituels, on obtient
11 g d'alcool α -acétylénique δ -éthylénique. Rdt = 30 %.

Liquide, $Eb_7 = 62^\circ$; $Eb_{13} = 75-76^\circ$; $d_4^{25} = 0,905$;
 $n_D^{25} = 1,4670$; R.M. Calc. 33,58 ; Obs. 33,66.

Analyse $C_7H_{10}O$: Calc. % : C 76,32 H 9,15
Tr. : 76,25 8,95.

Bibliographie - BAYER (4) indique pour cet alcool : $Eb_{13} = 73^\circ$;
 $n_D^{20} = 1,4688$.

Méthyl-6 heptène-6 yne-3 ol-2 $C_8H_{12}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 77 g de butyne-1 ol-3
en solution à 30 % (0,33 mole)
Chlorure de méthallyle : 33 g (0,4 mole), excès de 20 %.

La solution devient limpide au bout de 50 minutes. On
agite pendant 8 heures.

Après traitements habituels, on obtient 10 g d'alcool ;
Rdt = 24 %.

Liquide, $Eb_{13} = 81^\circ$; $d_4^{25} = 0,896$; $n_D^{25} = 1,4670$;

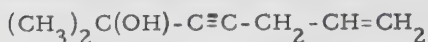
R.M. Calc. 38,20 ; Obs. 38,33.

Analyse $C_8H_{12}O$: Calc. % : C 77,42 H 9,67
Tr. : 77,09 9,62.

C - Méthylbutynol

L'acétylure cuivreux dérivant de cet alcool ne se forme
pas immédiatement après le mélange des réactifs : le milieu réaction-
nel reste homogène.

Méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 $C_8H_{12}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 28 g de méthylbutynol (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,4 mole), excès de 20 %.

Après traitements habituels, on obtient 24 g de produit,
Rdt = 58 %.

Liquide, $Eb_{25} = 77-78^\circ$; $Eb_{16} = 70^\circ$; $d_4^{25} = 0,886$;
 $n_D^{25} = 1,4580$.

Bibliographie - COLONGE et FALCOTET (1) (2) indiquent : $Eb_{16} = 71^\circ$; $n_D^{15} = 1,4631$; $d_4^{18} = 0,890$; BAYER (4) : $Eb_{13} = 68-69^\circ$;
 $n_D^{20} = 1,4592$.

Diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 $C_9H_{14}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 28 g de méthylbutynol (0,33 mole).
Chlorure de méthallyle : 33 g.

Après traitements habituels, on obtient 23 g de produit,
Rdt = 50 %.

Liquide, $Eb_{15} = 80^\circ$; $d_4^{25} = 0,876$; $n_D^{25} = 1,4605$.

Bibliographie - COLONGE et FALCOTET (1) (2) indiquent : $Eb_{12} = 75^\circ$; $d_4^{21} = 0,886$; $n_D^{20} = 1,4640$ et BAYER (4) : $Eb_{14} = 78-80^\circ$;
 $n_D^{20} = 1,4610$.

Méthyl-2 octène-6 yne-3 ol-2 $C_9H_{14}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 28 g de méthylbutynol (0,33 mole)
Bromure de crotyle : 50 g (0,33 mole) excès de 10 %

On obtient, après traitements habituels, 5 g de produit,
Rdt = 11 %.

Liquide, $Eb_{19} = 87^\circ$; $n_D^{25} = 1,4570$; $d_4^{25} = 0,880$;

R.M. Calc. 42,81 ; Obs. 42,70 .

Analyse $C_9H_{14}O$: Calc. % : C 78,29 H 10,21
Tr. : 77,95 10,05.

Remarque - Le rendement faible est dû à l'impossibilité d'obtenir le bromure de crotyle pur par notre méthode de préparation (10).

Méthyl-2 nonène-6 yne-3 ol-2 $C_{10}H_{16}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 28 g de méthylbutynol
Bromo-1 pentène-2 : 55 g (0,33 mole) excès de 10 %.

Par entraînement à la vapeur, on obtient un liquide incolore, à odeur de mousse ; Rdt = 30 %.

Liquide, $Eb_{18} = 93^\circ$; $d_4^{25} = 0,872$; $n_D^{25} = 1,4585$;

R.M. Calc. 47,43 ; Obs. 47,58.

Analyse $C_{10}H_{16}O$: Calc. % : C 78,89 H 10,59
Tr. : 78,99 10,54.

Méthyl-2 dodécène-6 yne-3 ol-2 $C_{13}H_{22}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 16,9 g de méthylbutynol (0,201 mole)
Chlorure cuivreux : 20,9 g (0,201 mole de $CuCl$ à 95%)
Chlorure d'ammonium : 79,2 g
Ammoniaque commercial : 22,5 cm^3 ($d = 0,938$)
Bromo-1 octène-2 : 35 g (0,183 mole)

L'agitation dure 20 heures. Après entraînement à la vapeur, on obtient un liquide incolore, à odeur de mousse ; Rdt = 28 %.

Liquide, $Eb_{17} = 125^\circ$; $d_4^{25} = 0,860$; $n_D^{25} = 1,4560$;

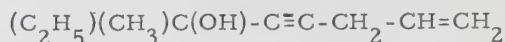
R.M. Calc. 61,29 ; Obs. 61,31.

Analyse $C_{13}H_{22}O$: Calc. % : C 80,35 H 11,41
Tr. : 80,11 11,37.

D - Méthylpentynol-

L'acétylure cuivreux dérivant de cet alcool commence à se former dès le mélange des réactifs : il apparaît un précipité peu abondant.

Méthyl-3 octène-7 yne-4 ol-3 $C_9H_{14}O$.



Réactifs - Méthylpentynol : 33 g (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,33 mole) excès 20 %.

Liquide, $Eb_{13} = 75^\circ$; $Eb_{18} = 82^\circ$; $Eb_{20} = 84^\circ$; Rdt = 40%,
 $d_4^{25} = 0,884$; $n_D^{25} = 1,460$; R.M. Calc. 42,82 ; Obs. 42,74.

Analyse $C_9H_{14}O$: Calc. % : C 78,21 H 10,21
Tr. : 78,41 10,27.

Diméthyl-3,7 octène-7 yne-4 ol-3 $C_{10}H_{16}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 33 g de méthylpentynol (0,33 mole)
Chlorure de méthallyle : 33 g (0,33 mole) excès 10 %.

Liquide incolore à odeur de mousse, $Eb_{18} = 87^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,877$; $n_D^{25} = 1,4623$; R.M. Calc. 47,43 ; Obs. 47,66 ; Rdt = 42 %.

Analyse $C_{10}H_{16}O$: Calc. % : C 78,89 H 10,59
Tr. : 79,17 10,51.

E - Déhydrolinalol.

Réactifs - Dérivé cuivreux de 51 g de déhydrolinalol (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,4 mole), excès 20 %.

Cet essai n'a conduit à aucun résultat valable (2 g de produit ; $Eb = 120^\circ$ sous 15 mm).

F - Ethynylcyclohexanol

Réactifs - Dérivé cuivreux de 41 g d'éthynylcyclohexanol (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,4 mole) excès de 20 %.

Dans un flacon, on place l'eau, le chlorure d'ammonium, le chlorure cuivreux et l'éthynylcyclohexanol, et on agite après avoir purgé le flacon à l'azote ; dans ce cas, on n'obtient, non pas une solution limpide, mais la formation d'un précipité. L'addition d'ammoniaque donne un précipité vert clair et une huile qui surnage.

On ajoute ensuite, en une seule fois, le chlorure d'allyle et on agite.

La solution devient limpide au bout d'une demi-heure environ. On poursuit l'agitation pendant 13 h.

Après traitements habituels, on obtient, à côté de résines, 27 g d'éthynylcyclohexanol et 2 g de produit ne distillant pas en palier ($Eb_{15} = 120^\circ$).

Nous résumons dans le Tableau I, les rendements obtenus dans les différents cas envisagés ainsi que l'aspect de la masse réactionnelle.

Tableau I.

Alcynol	Masse réactionnelle	Halogénure	Rdt % de la théorie
Alcool propargylique	Précipité très dense	Chlorure allyle	13
		Chlorure méthallyle	13
Méthyl- butynol	Solution limpide	Chlorure allyle	58
		Chlorure méthallyle	50
		Bromure crotyle	11
		Bromo-1 pentène-2	30
		Bromo-1 octène-2	28
Butynol	léger précipité	Chlorure allyle	30
		Chlorure méthallyle	24
Méthyl- pentynol	léger précipité	Chlorure allyle	40
		Chlorure méthallyle	42
Déhydro- linalol	précipité	Chlorure allyle	0
Ethynyl- cyclohexanol	précipité	Chlorure allyle	0

TABLEAU II.



R	R'	R''	R'''	E _b ₁₈	n _D ²⁵	d ₄ ²⁵	Rdt	Formule
H	H	H	H	80	1,475	0,932	13 %	C ₆ H ₈ O
H	H	H	CH ₃	95	1,475	0,920	13 %	C ₇ H ₁₀ O
CH ₃	CH ₃	H	H	72	1,4580	0,886	58 %	C ₈ H ₁₂ O
CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	82	1,4605	0,876	50 %	C ₉ H ₁₄ O
CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	86	1,4570	0,880	11 %	C ₉ H ₁₄ O
CH ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅	93	1,4585	0,872	30 %	C ₁₀ H ₁₆ O
CH ₃	CH ₃	H	n C ₅ H ₁₁	126	1,4560	0,860	28 %	C ₁₃ H ₂₂ O
C ₂ H ₅	CH ₃	H	H	82	1,4600	0,884	40 %	C ₉ H ₁₄ O
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	H	87	1,4623	0,877	42 %	C ₁₀ H ₁₆ O
H	CH ₃	H	H	83	1,467	0,905	30 %	C ₇ H ₁₀ O
H	CH ₃	CH ₃	H	89	1,467	0,896	24 %	C ₈ H ₁₂ O

GENERALISATION DE CE TYPE DE CONDENSATION.

Nous avons envisagé, sans grand succès, une généralisation de cette réaction dont la mise en oeuvre est très séduisante. Pour cela, nous avons employé différents halogénures et alcynols.

A - Halogénures divers.

Nous avons essayé de condenser avec le méthylbutynol des halogénures de réactivités diverses pour déterminer les limites d'emploi, qui sont très critiques, de cette réaction.

1 - Chlorure de benzyle $C_6H_5-CH_2-Cl$

La réactivité de l'atome de chlore dans cette molécule est très voisine de celle d'un chlorure allylique, pourtant, la condensation ne s'effectue pas : on observe, au bout de plusieurs heures d'agitation, un précipité de dérivé cuivreux.

2 - Iodure d'éthyle C_2H_5-I

Nous avons montré que l'hydrolyse de l'halogénure allylique était un facteur important de la baisse du rendement, nous avons donc pensé que les iodures aliphatiques saturés, bien que très réactifs, étant beaucoup moins hydrolysables, permettraient l'obtention d'alcools α -acétyléniques disubstitués. Les résultats furent nuls. On observe, comme dans le cas précédent, la précipitation de l'acétylure cuivreux. Après traitements habituels, on récupère l'iodure d'éthyle.

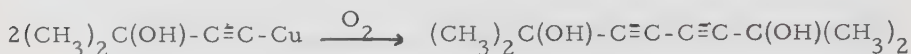
3 - Halogénures d'acide

Nous avons également utilisé sans succès deux chlorures d'acide : l'un très facilement hydrolysable : le chlorure de benzoyle : C_6H_5CO-Cl , l'autre, au contraire, très stable : le chlorure de l'acide benzène-sulfonique ; dans le premier cas, on récupère l'acide benzoïque, dans le second cas, on observe une précipitation de l'acétylure cuivreux et on récupère le benzène sulfochlorure inchangé.

Remarques - Dans les trois cas cités précédemment, nous constatons que lorsque le chlorure envisagé ne s'hydrolyse pas, la condensation n'a pas lieu et qu'il apparaît un précipité que nous avons supposé être l'acétylure cuivreux. Pour le vérifier, nous avons :

1) Filtré ce précipité sur buchner et traité le solide obtenu par l'acide chlorhydrique. L'acétylure cuivreux est détruit : le chlorure de cuivre libéré se dissout dans l'acide et il apparaît à la sur-

face du liquide un solide blanc qui est le produit de duplication du méthylbutynol obtenu par oxydation de l'acétylure cuivreux par l'oxygène de l'air, suivant la réaction :



Cette oxydation se produisant lors du traitement du filtrat par l'acide chlorhydrique.

2) Nous avons agité sous atmosphère d'azote le dérivé cuivreux du méthylbutynol sans ajouter le chlorure : nous observons l'apparition d'un précipité au bout d'une heure d'agitation. On laisse décanter et, toujours sous atmosphère d'azote, on soutire 500 cm³ de liquide de façon à laisser le précipité en suspension dans 100 cm³ de liqueur environ. On ajoute alors le chlorure d'allyle et on obtient le méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 avec le même rendement que par la méthode générale.

Nous pouvons conclure de ces remarques que lorsque la solution cuivreuse reste limpide après mélange des réactifs, ce n'est pas par suite de la solubilité du dérivé cuivreux dans le milieu réactionnel, mais parce que cet acétylure métallique ne se forme pas immédiatement.

L'étude du Tableau I, page 19, nous permet donc de classer les dérivés cuivreux par ordre de vitesse de formation décroissante : déhydrolinalol et éthylnylcyclohexanol, alcool propargylique, butynol, méthylpentynol, méthylbutynol.

Nous remarquons que les rendements de condensation varient en fonction inverse des vitesses de formation des dérivés cuivreux : ceci peut s'expliquer par le fait que dans le cas où l'acétylure cuivreux se forme, le précipité est abondant, et la condensation s'effectue en phase hétérogène, ce qui diminue sa vitesse.

Nota - Nous devons signaler que cette réaction a reçu avec succès une application à la condensation d'alcools α-acétyléniques vrais et :

1 - du chlorure de propargyle (COLONGE et FALCOTET) (1, 2),

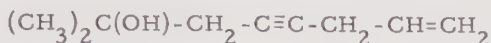
2 - d'halogénures éthylnyliques R-C≡C-X (CHODKIEWICZ et CADIOT (15) : l'ammoniaque étant remplacée par une amine.

B - Alcool β-acétylénique vrai.

Nous avons utilisé le méthyl-4 pentyne-1 ol-4 obtenu par

condensation du bromure de propargylmagnésium sur l'acétone selon la méthode de GAUDEMAR (16) et nous avons étudié sa condensation avec le chlorure d'allyle.

Méthyl-2 octène-7 yne-4 ol-2 $C_9H_{14}O$.



Réactifs - Dérivé cuivreux de 33 g de méthyl-4 pentyne-1 ol-4 (0,33 mole)
Chlorure d'allyle : 30 g (0,33 mole) excès de 20 %.

Le précipité obtenu est peu abondant.

Après traitements habituels, on obtient 15 g de liquide incolore, à odeur de mousse ; Rdt = 33 %.

Liquide, $Eb_{20} = 80^\circ$; $n_D^{25} = 1,4659$; $d_4^{25} = 0,890$;

R.M. Calc. 42,8 ; Obs. 43,2.

Analyse $C_9H_{14}O$: Calc. % : C 78,21 H 10,21
Tr. : 78,14 10,21.

CONCLUSION.

La condensation des alcools acétyléniques vrais sur les halogénures du type allylique en présence de chlorure cuivreux est régie par deux facteurs prépondérants :

- La vitesse de formation de l'acétylure cuivreux : lorsqu'il se forme lentement, les rendements sont bons car le milieu réactionnel restant homogène, la condensation s'effectue rapidement.

- Hydrolyse de l'halogénure : pour l'obtention de rendements valables, la réactivité de cet halogénure doit se trouver dans un domaine de valeurs très restreint : le rapport de la vitesse d'hydrolyse à celle de la condensation ne peut varier qu'entre des limites très exiguës : cette grandeur semble optimale pour les chlorures d'allyle et de méthallyle.

Dans tous les cas, cette condensation conduit, avec des rendements moyens à faibles, aux molécules de structure :



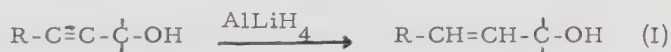
CHAPITRE II

REDUCTION DES ALCOOLS α -ACETYLENIQUES δ -ETHYLENIQUES PAR L'ALUMINOHYDRURE DE LITHIUM

BIBLIOGRAPHIE.

L'aluminohydruure de lithium ne permet pas en général la réduction des alcynes en alcènes. Cette propriété a d'ailleurs été mise en application pour la réduction des fonctions complexes portées par des chaînes hydrocarbonées acétyléniques avec conservation de la triple liaison.

Par contre, la présence en α de la triple liaison d'un groupement hydroxyle fait disparaître cette inhibition et permet la réduction donnant naissance ainsi à des alcools α -éthyléniques (17, 18) selon le schéma (I) :



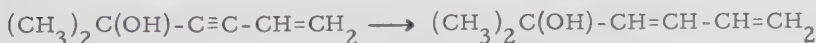
Cette réactivité n'est valable que pour la triple liaison en α de la fonction alcool. BATES (19), réduisant par un très large excès d'hydruure, des glycols tertiaires polyacétyléniques du type :



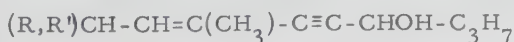
obtient :



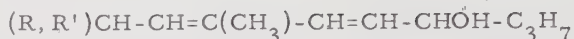
Il réduisait également avec succès des alcools α -acétyléniques γ -éthyléniques en alcools α, γ -diéthyléniques correspondants :



OROSHNIK (20) confirme ce résultat sur des molécules plus complexes :



qui sont réduites en :



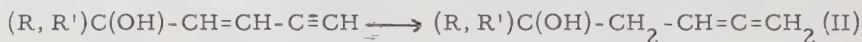
et montre également que si la triple liaison se trouve en β comme dans la formule suivante :



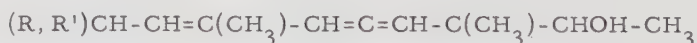
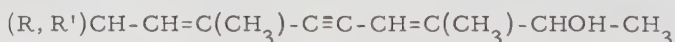
la réduction n'a pas lieu.

Donc, les triples liaisons en α et en α seulement d'une fonction alcool, peuvent être réduites en donnant naissance à une liaison éthylénique.

Cependant, si entre la fonction alcool et la triple liaison, se trouve une liaison éthylénique conjuguée aux deux fonctions précédentes, il y a réduction. C'est ce qu'a montré BATES (19) en réduisant des alcools tertiaires α -éthyléniques γ -acétyléniques vrais. Mais il obtient, non pas l'alcool tertiaire α, γ -diéthylénique correspondant, mais l'alcool tertiaire β -allénique, selon le schéma (II) :



OROSHNIK (20) confirme le résultat sur des molécules complexes :



et montre également (22) que si l'enchaînement ène-yne n'est pas conjugué en α de la fonction alcool, mais en β de celle-ci, il n'y a pas réduction comme pour l'alcool suivant :

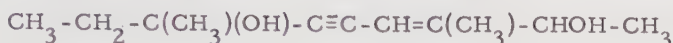


En conclusion, les alcools α -acétyléniques (ou vinyl-acétyléniques) conduisent aux alcools α -éthyléniques (ou α, β -diéthyléniques) par réduction par l'aluminohydru de lithium, tandis que les alcools α -éthyléniques γ -acétyléniques conduisent aux alcools β -alléniques.

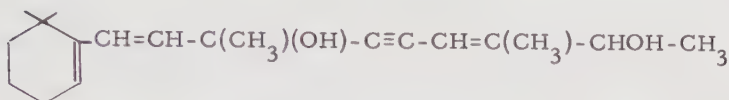
Remarque - Nous devons signaler encore quelques cas particuliers qui vont nous permettre de confirmer l'importance de l'hydroxyle allylique ou propargylique dans le problème de la réduction par l'hydru de lithium et d'aluminium de la liaison acétylénique.

Des glycols possédant un hydroxyle α -acétylénique et un hydroxyle α -éthylénique (21, 22) ont conduit, par réduction,

principalement à la formation de polyènes conjugués, avec cependant des rendements faibles, ce qui laisse supposer que les allènes peuvent être présents parmi les sous-produits. Pour mettre en évidence ce fait, OROSHNIK (20) a réduit les glycols suivants :

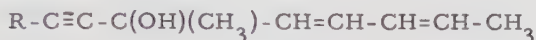


et



Cette réduction a conduit à d'appréciables pourcentages d'allènes, les rendements en diènes conjugués étant inférieurs à ceux obtenus par réduction des alcools α -acétyléniques γ -éthyléniques.

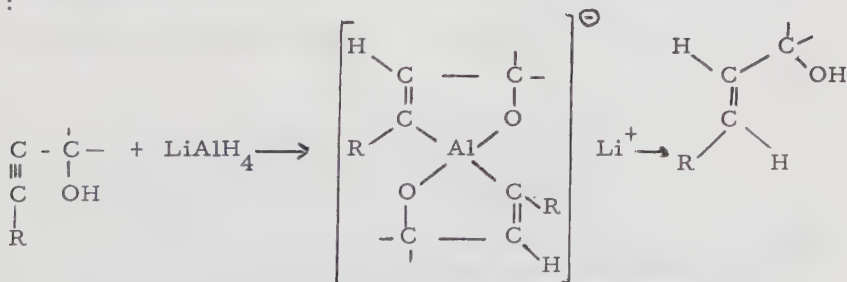
D'ailleurs, ATTENBURROW (21) signale que dans le cas de l'alcool :



la liaison éthylénique est préférentiellement réduite par l'hydruide de lithium et d'aluminium alors qu'il est bien connu dans la littérature que les alcools α -éthyléniques ne sont pas facilement réductibles.

L'ensemble de ces résultats met en évidence l'importance de l'interaction des deux fonctions alcool et acétylénique pour la réduction de celles-ci par l'aluminohydruide de lithium.

Enfin, la réduction des alcools α -acétyléniques par l'aluminohydruide de lithium conduit à la formation d'alcools α -éthyléniques en configuration 'trans' alors que la semihydrogénation par voie catalytique de ces mêmes alcools conduit aux alcools α -éthyléniques en configuration 'cis' ; l'interaction entre le groupement alcool et la triple liaison et l'apparition d'une liaison éthylénique en configuration 'trans' peut s'expliquer si nous admettons le mécanisme suivant :



qui, par hydrolyse, conduit bien à une liaison éthylénique 'trans'. Ce mécanisme proposé par ATTENBURROW (21) est analogue à celui généralement admis et décrit primitivement par HOCHSTEIN et BROWN (23) dans le cas de la réduction de l'alcool cinnamique en alcool hydrocinnamique.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire - Dans un ballon tricol de 1000 cm³, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'un thermomètre, on place : 400 cm³ d'éther anhydre et 4 g d'aluminohydrure de lithium (0,1 mole, soit 1,6 fois la quantité théorique).

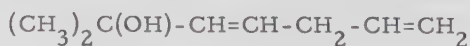
Le mélange est refroidi à 0° et on ajoute, goutte à goutte, 0,12 mole d'alcool α -acétylénique δ -éthylénique dissous dans 50 cm³ d'éther anhydre. On laisse ensuite monter la température jusqu'à la température ordinaire, puis on chauffe pendant 4 heures à reflux.

La masse réactionnelle est de nouveau refroidie à 0°, puis on ajoute, goutte à goutte, 7 cm³ d'eau pour décomposer l'excès d'hydrure, puis 44 cm³ d'une solution aqueuse de soude à 5 %.

On filtre sur laine de verre, lave le précipité d'alumine avec de l'éther exempt de peroxyde. La solution étherée est elle-même lavée deux fois par 25 cm³ d'eau et séchée sur sulfate de sodium anhydre.

L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Méthyl-2 heptadiène-3, 6 ol-2 C₈H₁₄O.



Réactifs - Méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 : 15 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium : 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

On obtient, après traitements habituels, 12 g de liquide incolore, à odeur agréable, se polymérisant spontanément. Rdt = 79%.

Liquide, Eb₅ = 57-58° ; d₄²⁵ = 0,854 ; n_D²⁵ = 1,4520 ;

R.M. Calc. 39,74 ; Obs. 39,79.

Analyse $C_8H_{14}O$: Calc. % : C 76,14 H 11,18
Tr. : 76,53 11,32.

Diméthyl-2, 6 heptadiène-3, 6 ol-2 $C_9H_{16}O$.



Réactifs - Diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 : 16 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium : 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

Après traitements habituels, on obtient 11 g de liquide incolore, à odeur agréable qui se polymérise spontanément ; Rdt = 68%.

Liquide, $E_{b_{19}} = 80^\circ$; $d_4^{25} = 0,869$; $n_D^{25} = 1,4552$;

R.M. Calc. 44,35 ; Obs. 44,23.

Analyse $C_9H_{16}O$: Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr. : 77,02 11,19.

Méthyl-3 octadiène-4, 7 ol-3 $C_9H_{16}O$.



Réactifs - Méthyl-3 octène-7 yne-4 ol-3 : 17 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium : 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

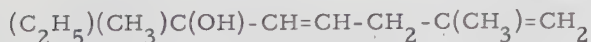
Après traitements habituels, on obtient 10 g de liquide incolore, à odeur agréable qui se polymérise spontanément ; Rdt = 58%.

Liquide, $E_{b_{15}} = 75^\circ$; $d_4^{25} = 0,859$; $n_D^{25} = 1,4568$;

R.M. Calc. 44,35 ; Obs. 43,97.

Analyse $C_9H_{16}O$: Calc. % : C 77,09 H 11,50
Tr. : 77,32 11,25.

Diméthyl-3, 7 octadiène-4, 7 ol-3 $C_{10}H_{18}O$.



Réactifs - Diméthyl-3, 7 octène-7 yne-4 ol-3 : 18 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium : 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

Après traitements habituels, on obtient 11 g de liquide incolore, à odeur agréable qui se polymérise spontanément ; Rdt = 61%.

Liquide, $Eb_{17} = 90^\circ$; $d_4^{25} = 0,865$; $n_D^{25} = 1,4610$;

R.M. Calc. 48,97 ; Obs. 48,78.

Analyse $C_{10}H_{18}O$: Calc. % : C 77,86 H 11,76
Tr. : 77,82 11,47.

Hexadiène-2,5 ol-1 $C_6H_{10}O$.



Réactifs - Hexène-5 yne-2 ol-1 : 12 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium: 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

Après traitements habituels, on obtient 7 g de liquide incolore qui se polymérise spontanément ; Rdt = 57 %.

Liquide, $Eb_{23} = 76^\circ$; $d_4^{25} = 0,880$; $n_D^{25} = 1,4602$;

R.M. Calc. 30,60 ; Obs. 30,40.

Analyse $C_6H_{10}O$: Calc. % : C 73,43 H 10,27
Tr. : 73,56 10,08.

Méthyl-5 hexadiène-2,5 ol-1 $C_7H_{12}O$.



Réactifs - Méthyl-5 hexène-5 yne-2 ol-1 : 13 g (0,12 mole)
Aluminohydrure de lithium : 4 g
Ether anhydre : 450 cm³

Après traitements habituels, on obtient 8 g de liquide incolore qui se polymérise spontanément ; Rdt = 60 %.

Liquide, $Eb_8 = 71^\circ$; $d_4^{25} = 0,892$; $d_4^{25} = 1,4670$;

R.M. Calc. 35,12 ; Obs. 34,78.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 75,14 10,52.

Analyse spectrale infrarouge .

Afin de montrer que la double liaison formée par réduction de la triple liaison est en configuration trans et que la double liaison terminale n'a pas été modifiée, nous avons étudié les spectres des :

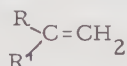
- Diméthyl-2, 6 heptadiène-3, 6 ol-2
- Méthyl-5 hexadiène-2, 5 ol-1

Spectre I
Spectre II

Domaine 725-675 cm⁻¹ : Pas d'absorption, donc pas de liaison éthylénique de nature 'cis'.

Domaine 880-895 cm⁻¹ : 890 cm⁻¹ FF (Spectre I) ; 890 cm⁻¹ FF (Spectre II).

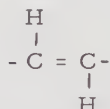
Cette bande caractérise l'enchaînement :



elle est due aux déformations de CH.

Domaine 975-965 cm⁻¹ : 975 cm⁻¹ FF (Spectre I) ; 970 cm⁻¹ FF (Spectre II).

Cette bande est caractéristique de la double liaison en configuration 'trans'.



La fréquence de cette bande n'est pas modifiée par la présence d'une fonction alcool en α (24).

Domaine 1205-1000 cm⁻¹ : 1150 cm⁻¹ FF (Spectre I) ; 1010 cm⁻¹ FF (Spectre II).

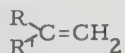
Les bandes dans ce domaine sont dues aux vibrations de C-O-H dans le cas d'un alcool.

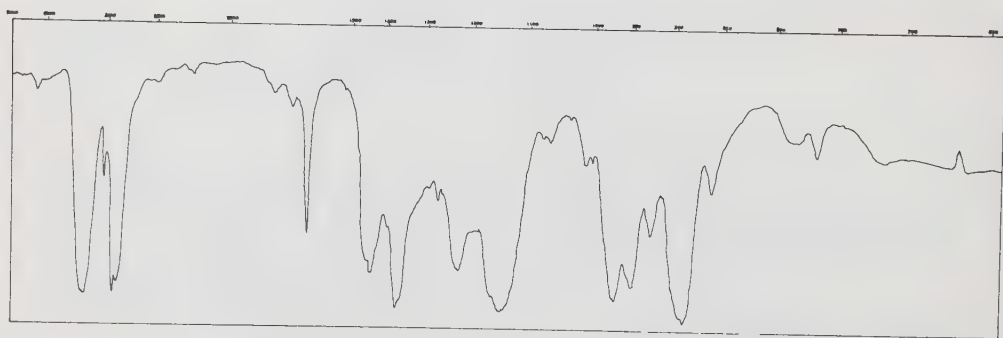
Dans le spectre I, la bande à 1150 cm⁻¹ caractérise la fonction alcool tertiaire α-éthylénique ; la bande correspondante de l'alcool de départ α-acétylénique est à 1165 cm⁻¹ (5).

Dans le spectre II, la bande à 1010 cm⁻¹ caractérise la fonction alcool primaire α-éthylénique ; la bande correspondante de l'alcool de départ α-acétylénique est à 1015 cm⁻¹ (5).

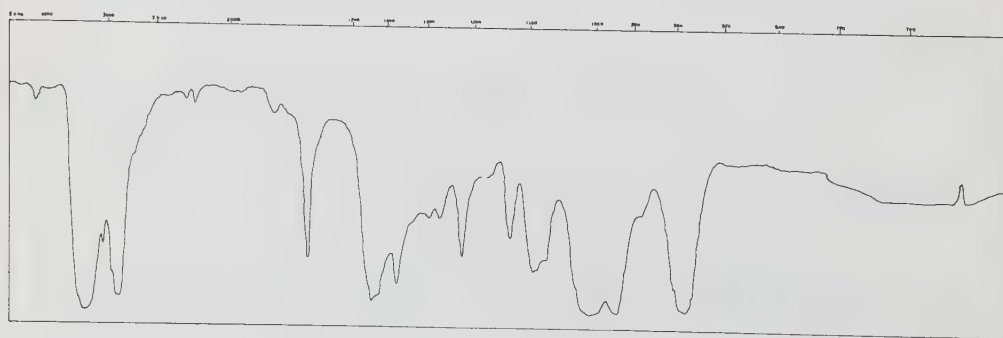
Domaine 1660 - 1650 cm⁻¹ : 1660 cm⁻¹ F (Spectre I) ; 1650 cm⁻¹ F (Spectre II).

Les bandes dans ce domaine caractérisent le groupement :





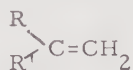
Spectre (I).



Spectre (II).

Domaine 1800 - 1750 cm⁻¹ : 1790 cm⁻¹ ff (Spectre I) ; 1785 cm⁻¹ f (Spectre II).

Les bandes dans ce domaine sont les harmoniques de la bande de vibration de C-H, elles caractérisent l'enchaînement :



Domaine 3085 - 3070 cm⁻¹ : 3070 cm⁻¹ m (Spectre I) ; 3070 cm⁻¹ (Spectre II).

Les bandes dans ce domaine sont dues à la double liaison terminale.

TABLEAU III.



R	R'	R''	Eb	Rdt	d ₄ ²⁵	n _D ²⁵
CH ₃	CH ₃	H	Eb ₅ = 57°	79	0,854	1,4520
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Eb ₁₉ = 80°	68	0,869	1,4552
C ₂ H ₅	CH ₃	H	Eb ₁₅ = 75°	58	0,859	1,4568
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	Eb ₁₇ = 90°	61	0,865	1,4610
H	H	H	Eb ₂₃ = 76°	57	0,880	1,4602
H	H	CH ₃	Eb ₈ = 71°	60	0,892	1,4670

CONCLUSION

La réduction de la triple liaison des alcools α-acétyléniques par l'hydrure double de lithium et d'aluminium conduit à la formation d'alcools α, δ-diéthyléniques : la double liaison formée en α de la fonction alcool est en configuration trans ; nous avons observé, par le mode opératoire proposé, ni déshydratation de l'alcool, ni migration des liaisons éthyléniques.

CHAPITRE III

HYDRATATION ET ISOMERISATION
DES
ALCOOLS α -ACÉTYLENIQUES δ -ÉTHYLENIQUES

BIBLIOGRAPHIE.

Une mise au point bibliographique faite récemment par MIOCQUE (25) nous dispense de revenir sur les nombreux travaux concernant la fixation d'une molécule d'eau sur un système acétylénique.

Par contre, nous allons rapporter les travaux effectués sur les alcools α -acétyléniques possédant une liaison éthylnique sur l'une des deux chaînes hydrocarbonées portées par la triple liaison. Nous n'envisagerons donc pas le cas des alcools α -acétyléniques vrais.

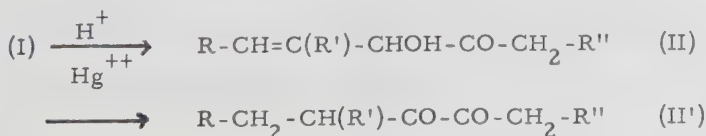
Nous verrons que le comportement de ces individualités chimiques au cours du traitement par une solution aqueuse de sulfate mercurique est souvent très complexe car l'hydratation est concurrencée par de nombreuses réactions d'isomérisation.

I - Hydratation des alcools α -acétyléniques α' -éthyléniques.

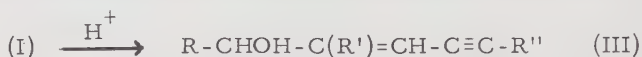
HEILBRON (26) étudia l'hydratation des alcools de formule :



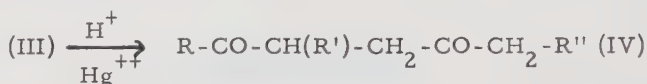
L'action d'une solution aqueuse acide de sulfate mercurique sur (I) conduit à la formation d'une α -dicétone (II'), isomère de l' α -hydroxycétone intermédiairement formée (II) :



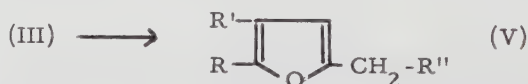
Par contre, en ne soumettant (I) qu'à l'action d'une solution acide, sans sel mercurique, il isole un alcool α -éthylénique γ -acétylénique (III) isomère (isomérisation allylique) de l'alcool de départ:



Cet alcool α -éthylénique γ -acétylénique (III), chauffé en présence d'une solution aqueuse acide de sulfate mercurique, conduit à la formation d'une γ -dicétone (IV) :

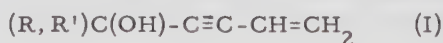


Par contre, si la masse réactionnelle est soumise à une hydrodistillation, il n'isole pas (IV) mais son produit de cyclodéshydratation : un polyalcoylfuranne (V) :

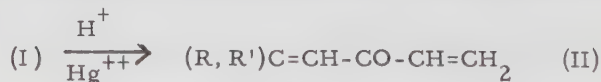


II - Alcools α -acétyléniques γ -éthyléniques.

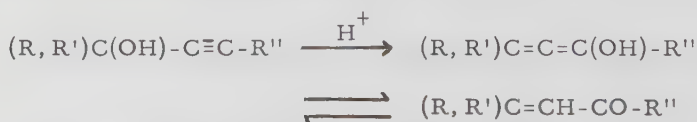
NAZAROV et coll. ont étudié l'action des solutions aqueuses acides de sulfate mercurique sur les alcools répondant à la structure suivante :



Il fut le premier, en 1940, à montrer que, dans ces conditions, les alcools (I) s'isomérisaient en cétones diéthyléniques (II) (27) (28) :

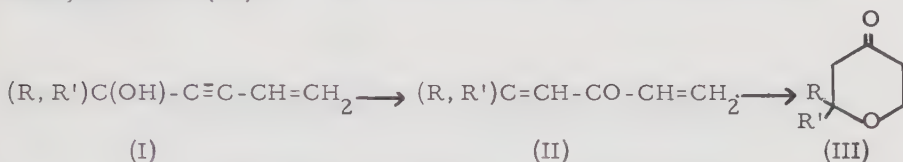


Ce phénomène est bien connu sous le nom d'isomérisation de "Meyer-Schuster" (29) (30) qui transforme les alcools α -acétyléniques en cétones α -éthyléniques isomères, selon le schéma :

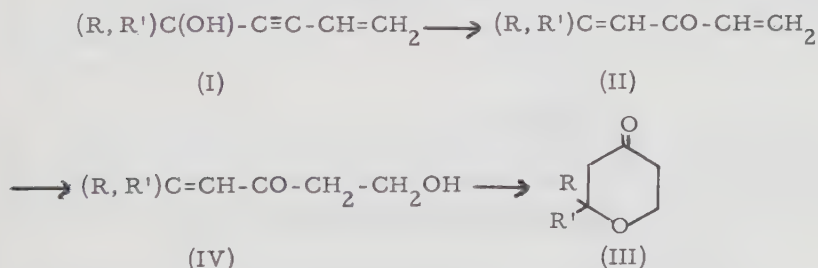


Cependant, cette isomérisation des alcools (I) ne se réalise, avec des rendements pouvant atteindre 40 %, que lorsque les radicaux R et R', sont égaux à H ou CH₃. Les autres alcools acétyléniques (R = C₂H₅, C₃H₇ ...) ne sont isomérisés qu'avec difficulté et conduisent à des réactions secondaires, telles que la déshydratation ; les rendements en cétone diéthylénique (II) sont alors inférieurs à 5 % (28) (29).

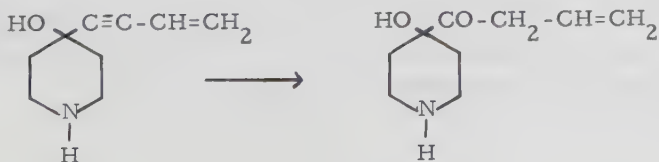
En 1943, NAZAROV (28) (31) a montré que, par chauffage des cétones diéthyléniques (II) en solution aqueuse acide de sulfate mercurique, on obtenait la tétrahydropyrone-4 (III) correspondante. Ces tétrahydropyrones peuvent être obtenues en une seule réaction en partant des alcools (I) par superposition de l'isomérisation et de l'hydratation (32) :



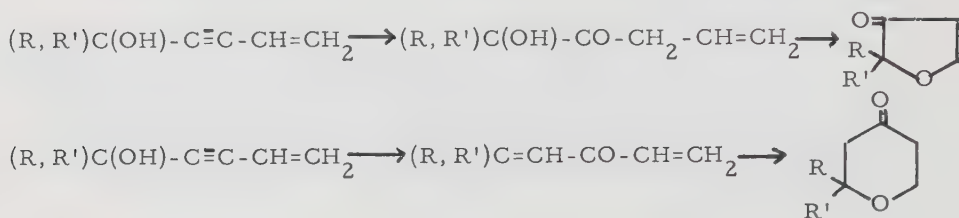
L'étude de l'hydratation de la cétone diéthylénique (II) a permis à NAZAROV (33) de montrer qu'il y avait formation d'un β -cétoI (IV), obtenu par addition d'eau au groupe vinyle non substitué, ce cétoI se cyclise ensuite en γ -tétrahydropyrone (III) :



Il est intéressant de signaler que les alcools (I) contenant le noyau pipéridine ne s'isomérisent pas pendant la réaction d'hydratation (34) :



L'influence du milieu réactionnel n'est pas à négliger : en effet, NAZAROV a montré que l'emploi d'une solution acide aqueuse conduit surtout à l'hydratation en α -cétole alors qu'en présence de sulfate mercurique, les deux schémas réactionnels (isomérisation et hydratation) ont lieu concurremment (35) :

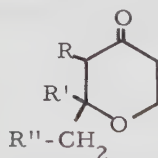


III - Alcools primaires α -acétyléniques δ -éthyléniques

KURTZ (36) étudia l'hydratation d'alcools primaires du type :



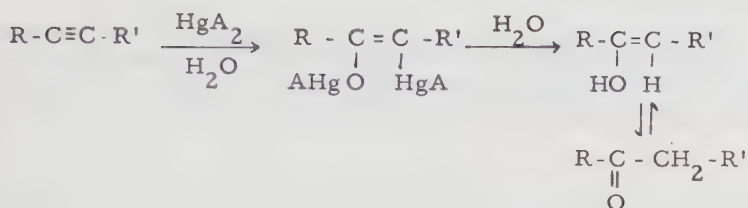
En se référant aux travaux de NAZAROV et en utilisant un mode opératoire analogue, il n'isola que les γ -tétrahydropyrones correspondantes :



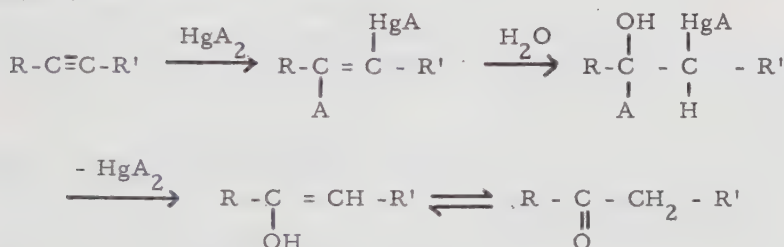
ETUDE DU MECANISME.

L'hydratation de la liaison acétylénique en milieu acide en présence de sel mercurique, conduisant à des composés carbonylés, est une réaction bien étudiée (25).

MYDDLETON (37, 38) fut l'un des premiers à mettre en évidence la formation d'un composé mercurique avec établissement de liaison covalente, en opposition avec certains auteurs qui prétendaient qu'il ne s'agissait que d'un simple produit de coordination (39). La réaction peut être représentée dans le cas des composés acétyléniques bisubstitués par le schéma suivant :



Plus tard, HENNION (40) admit la formation du composé suivant :



La formation du composé mercurique éthylénique d'addition a été souvent signalé (41, 42, 43), sa configuration stéréochimique est cependant très controversée (44, 45, 46, 47).

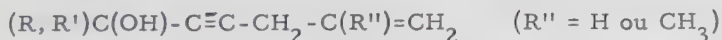
L'orientation de l'hydratation est régie par la polarisation électromère de la liaison acétylénique sous l'influence de la nature des groupes R et R'.

Dans le cas où R et R' sont des groupes hydrocarbonés, les effets inducteurs de ceux-ci sont faibles et de même nature : la polarisation de la triple liaison est peu marquée et on isole dans tous les cas (25) (48), les deux cétones isomères en proportion variable :



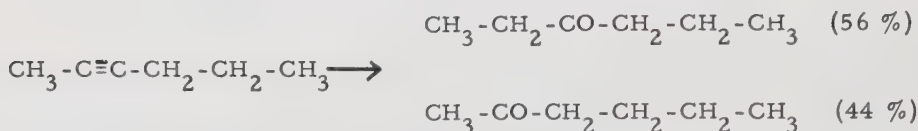
Le problème s'avère donc simple tant que les groupes R et R' ne portent pas de fonctions responsables d'effets inducteurs et électromères marqués.

Dans le cas que nous avons étudié, la polarisation de la triple liaison est influencée par le groupe allyle ou méthallyle d'une part et la fonction alcool d'autre part :

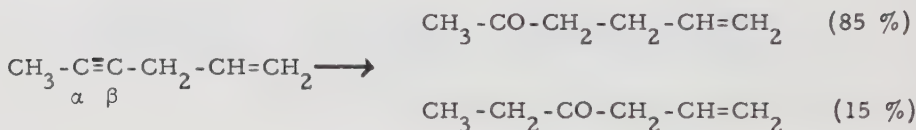


1) Influence du groupe allyle

Nous savons (48) que l'hydratation en présence de sel mercurique du méthyl n-propylacétylène conduit à l'éthyl n-propylcétone (56 %) et à la méthylbutylcétone (44 %) :

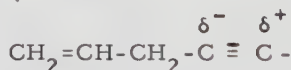


L'effet inducteur positif du groupe n-propyle est supérieur à celui du groupe méthyle. Par contre, dans le cas de l'hydratation du méthylallylacétylène (49), l'éthylallylcétone ne se forme qu'avec un très mauvais rendement (15 %) :



Le caractère inducteur négatif du groupement $\text{CH}=\text{CH}_2$ se transmet jusqu'au carbone acétylénique β avec un effet assez marqué étant donné la nette prédominance de l'un des deux isomères.

Le groupe allyle polarise négativement le carbone acétylénique auquel il est fixé :



2) Influence du groupe méthallyle.

Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'exemple d'hydratation de composés méthallylacétyléniques.

Par contre, dans un cas analogue : celui du groupe isopropényle, un comportement anormal est signalé : comme le montre les trois exemples suivants :



On voit donc que la substitution méthyle sur le carbone éthylénique perturbe les résultats que l'on était en droit de prévoir, en tenant compte des effets inducteurs des différents groupes liés à la triple liaison. L'interprétation des résultats, en ne tenant compte que de la polarisation électromère de la liaison acétylénique, n'est dans ce cas pas valable.

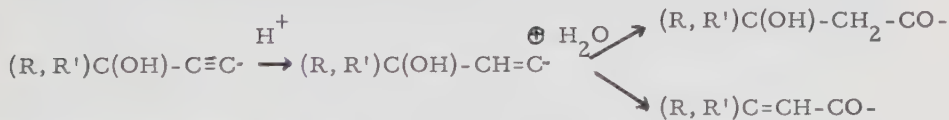
Dans le cas qui nous intéresse, nous avons retrouvé cette même anomalie comme le montre le tableau VI, page 112. En effet, pour un alcool α -acétylénique donné, le remplacement du groupe allyle par un groupe méthallyle diminue le pourcentage de l'isomérisation de Meyer-Schuster par rapport à l'hydratation directe.

3) Influence du groupe hydroxyle

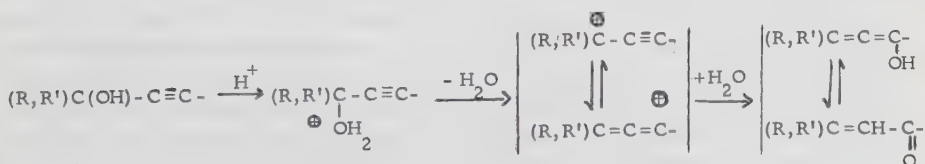
A l'opposé des alcools α -acétyléniques vrais dont l'hydratation constitue une méthode simple de préparation des α -cétoles correspondants (25), les alcools α -acétyléniques ne semblent pas avoir autant retenu l'attention des chercheurs, probablement, comme nous l'avons signalé, en raison de leur aptitude à subir diverses réactions que l'on ne peut appeler secondaires, étant parfois prépondérantes.

Les alcools α -acétyléniques conduisent soit à la cétone α -éthylénique isomère, soit au β -cétole.

SARETT (53) propose pour la formation de ces deux composés, le schéma réactionnel suivant :



SHCHUKINA (54) n'envisage que la formation de la cétone éthylénique selon le mécanisme suivant :

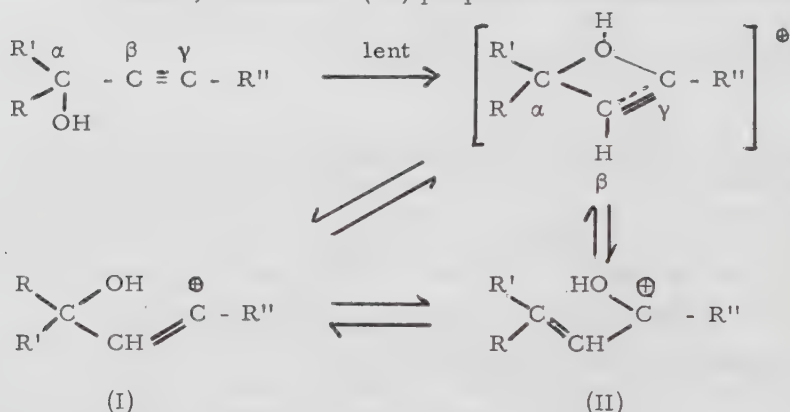


Des études cinétiques de l'hydratation (55) (56) ont montré que :

- la cétone α -éthylénique n'est pas formée par déshydratation du β -cétole ni réciproquement : le β -cétole n'est pas le produit d'hydratation de la cétone α -éthylénique.

- la substitution de R et R' par des groupes hydrocarbonés saturés plus lourds n'accélère pas cette réaction, ce qui est contraire au deuxième mécanisme ; en effet, si cette hypothèse était exacte, on devrait assister au phénomène inverse, c'est-à-dire une accélération par suite de la contrainte stérique et l'augmentation de l'effet inducteur positif.

Aussi, HEKKERT (55) propose-t-il le mécanisme suivant :



comprenant le passage par un état de transition conduisant aux deux formes mésomères limites ; la première engendre le β -cétole, la deuxième : la cétone α -éthylénique.

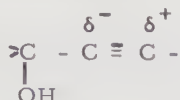
Il est intéressant de retenir trois facteurs de cette étude :

- les alcools tertiaires subissent beaucoup plus lentement cette isomérisation ou isomérisation-hydratation ;

- l'état de transition est obtenu par addition d'un proton sur le carbone acétylénique en α de la fonction alcool, ce qui implique une polarisation électromère de la liaison acétylénique ;

- suivant la nature des groupes R, R', R'', les deux formes mésomères limites (I) et (II) auront des existences probables diverses, ce qui explique que dans notre cas, lorsque nous isolons un produit linéaire, ce n'est jamais un β -cétole. En effet, le groupe allyle, par son influence inductrice négative, retient le groupement hydroxyle sur le carbone γ , rendant la formule (II) la plus probable d'autant plus que le carbone α , porteur des groupes R et R' ayant des effets inducteurs positifs ne peut retenir le groupement hydroxyle (57).

- la fonction alcool, responsable d'un effet inducteur négatif, polarise la triple liaison selon le schéma suivant :



Cas de nos alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques.

On conçoit donc aisément que, selon la classe des alcools envisagés, la balance entre ces deux tendances sera plus ou moins équilibrée et que la résultante de ces deux effets antagonistes pourra même, dans certains cas, changer de sens. C'est ce que nous avons observé et résumé dans le tableau VI, page 112.

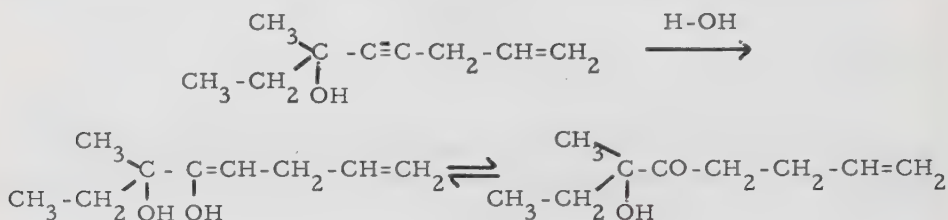
$$\begin{array}{ccc}
 \delta-\delta^+ & & \delta^+\delta^- \\
 \text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 & & \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\
 | & & | \\
 \text{OH} & & \text{OH}
 \end{array}$$

(I)
(II)

de Meyer-Schuster :

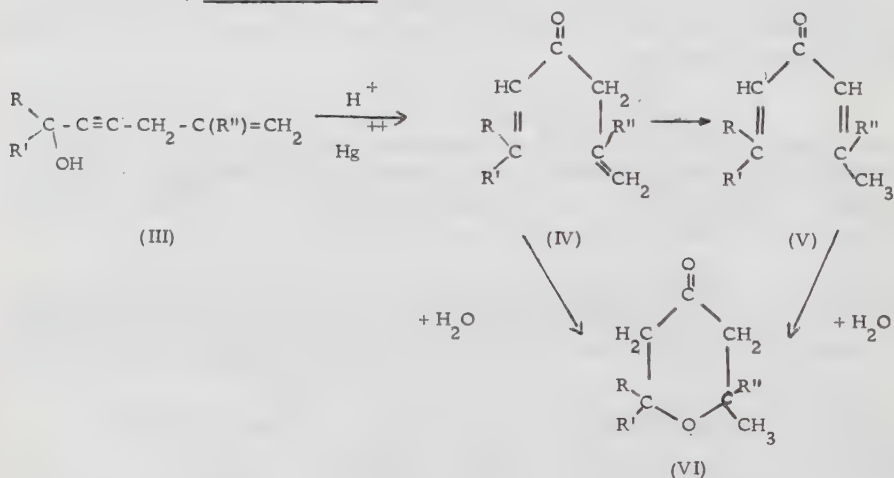
$$\text{HOCH}_2\text{-C}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow{+\text{H}^+} \left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \right]^+ \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{HO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C-CH}_2\text{-CH=CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \\ \quad \quad \text{H} \end{array} \xleftarrow{-\text{H}^+} \text{CH}_2=\text{CH-CO-CH}_2\text{-CH=CH}_2$$

Par contre, l'alcool tertiaire (II) conduit, dans un premier stade, exclusivement à l' α -cétol selon le mécanisme suivant. Nous sommes donc en présence d'un cas d'hydratation directe sans isomérisation :



L'ensemble des deux processus réactionnels distincts, souvent simultanés, dont nous venons de décrire les stades initiaux, peuvent être résumés de la façon suivante :

a) Isomérisation



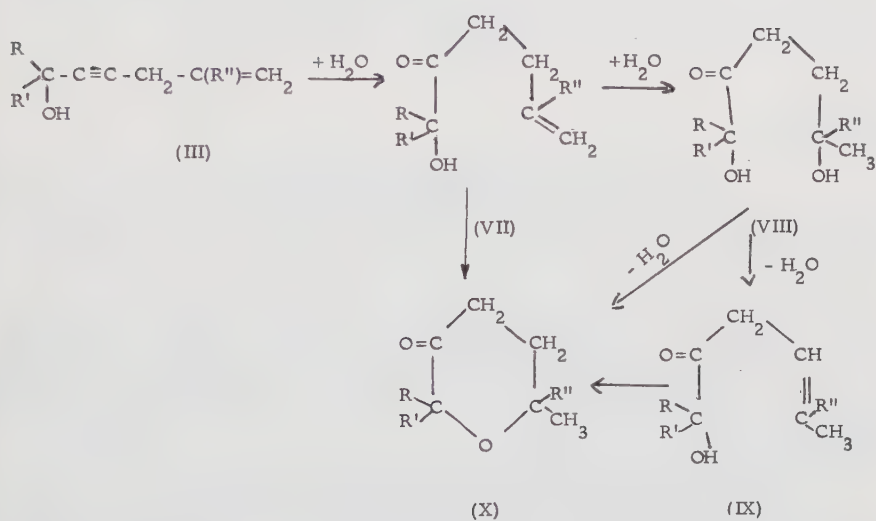
L'alcool α -acétylénique δ -éthylénique (III) subit, dans un premier stade, l'isomérisation de Meyer-Schuster conduisant à la formation de la cétone α, β -diéthylénique (IV). Celle-ci est susceptible de subir une isomérisation en cétone α, α' -diéthylénique (V). Signalons que ce déplacement de la double liaison de β' en α' de la fonction cétone a souvent été signalé (49) (50) (51) (122).

Ces deux cétones diéthyléniques isomères (IV) et (V) sont susceptibles de subir une cyclohydratation en γ -tétrahydropyrone (VI).

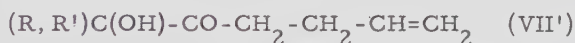
b) Hydratation directe:

Le schéma suivant représente les quatre composés susceptibles de se former par hydratation directe. Cependant, la nature du

groupe R'' nous amènera à distinguer deux cas

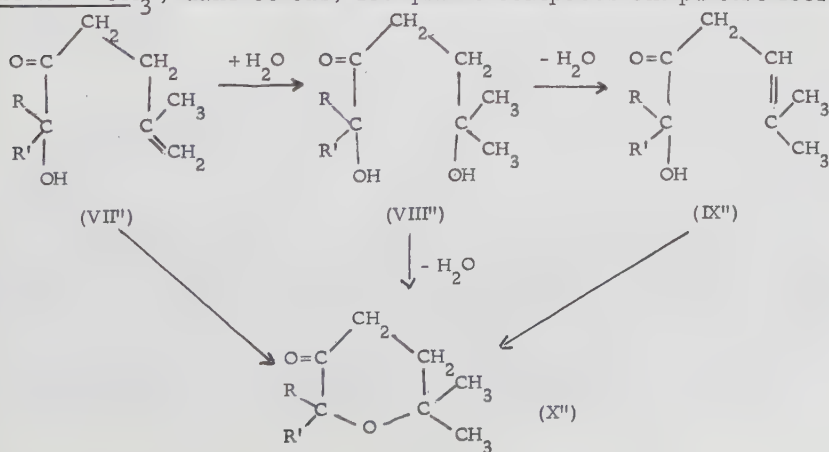


Si R'' = H , le processus réactionnel s'arrête au composé (VII) ; ainsi seule la cétone α -alcool γ '-éthylénique (VII') a pu être isolée :



Pour confirmer ce résultat, nous avons soumis, sans succès, cet α -cétol (VII') à l'action de différents agents de cyclisation.

Si R'' = CH₃ , dans ce cas, les quatre composés ont pu être isolés :



L'alcool de départ conduit d'abord, par hydratation directe de la triple liaison, à la cétone α -alcool γ' -éthylénique (VII"). La double liaison peut à son tour s'hydrater pour donner le glycol cétonique (VIII"). Celui-ci peut, soit se déshydrater en une cétone α -alcool β' -éthylénique (IX"), soit se cyclodéshydrater en β -tétrahydropyrone (X"). Les α -cétols (VII") et (IX") peuvent également se cycliser en β -tétrahydropyrone (X"), comme nous l'avons montré.

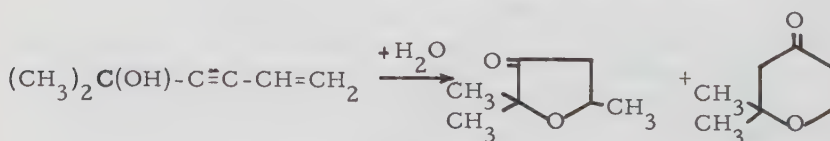
Remarques

1) Il reste bien entendu que, dans la plupart des cas, les deux groupes de réaction; isomérisation et hydratation directe, ont lieu simultanément, conduisant à des mélanges d'isomères souvent délicats à séparer.

2) Si l'évolution du processus d'hydratation directe n'est influencé que par la nature du groupe R", les proportions relatives de chacun des processus : hydratation directe et isomérisation sont régies, elles, par la nature des groupes R, R' et R" comme le montre le tableau VI, page 112.

3) Pour connaître l'évolution de ces réactions qui se produisent en appliquant le mode opératoire général utilisé, nous avons été amené dans certains cas à utiliser des conditions opératoires différentes (température plus faible, milieu plus homogène, ou mélange réactionnel plus acide).

4) Les mêmes problèmes se sont posés à NAZAROV lorsqu'il étudia l'hydratation des alcools vinylacétyléniques. Utilisant un milieu plus acide que nous, il n'isola pas les composés intermédiairement formés. Ainsi, dans le cas du diméthylvinyléthynylcarbinol, il obtint un mélange de tétrahydrofuranone et de γ -tétrahydropyrone :



Dans cette même étude, il observait également la diminution de la proportion d'isomérisation par rapport à l'hydratation directe lorsqu'il remplaçait R = H par CH₃ puis par C₂H₅ (27, 28) dans les alcools de formule générale suivante :



PARTIE EXPERIMENTALE.

I - ALCOOLS PRIMAIRES.

Mode opératoire général - Dans un ballon tricol de 1000 cm³, équipé d'un agitateur central, d'un réfrigérant ascendant et d'une gaine thermométrique, on place : 300 cm³ d'eau et 0,33 mole d'alcool α -acétylénique δ -éthylénique ; on agite de façon à produire une émulsion puis on ajoute 20 g de sulfate mercurique. Cette addition provoque une élévation de température d'une dizaine de degrés tandis que la masse réactionnelle devient fortement lacrymogène. Cette odeur irritante est due aux cétones diéthyléniques formées par réaction de Meyer-Schuster ; elle disparaît après chauffage prolongé par suite de l'hydratation totale de ces cétones en polyalcoyltétrahydropyrones et de leur destruction par résinification.

Après agitation d'une demi-heure, on chauffe pendant 1 heure entre 80 et 90°, puis on entraîne à la vapeur d'eau. L'hydrodistillat est saturé de sel, extrait trois fois par 100 cm³ d'éther. Les phases étherées sont groupées et séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite.

Les produits obtenus sont jaunes et impurs ; on les purifie par régénération à partir de leurs semicarbazones. Celles-ci sont préparées en milieu neutre : pour cela, on dissout 0,12 mole de chlorhydrate de semicarbazide et 0,06 mole de carbonate de sodium dans le minimum d'eau, puis on ajoute 0,1 mole de composé cétonique. La semicarbazone précipite immédiatement sans addition d'alcool. Après filtration, les semicarbazones sont séchées, éventuellement recristallisées, puis décomposées par l'acide oxalique de la manière suivante : on dissout la quantité stoechiométrique nécessaire d'acide oxalique dans le minimum d'eau, on ajoute la semicarbazone puis entraîne à la vapeur d'eau. L'hydrodistillat est saturé de sel,

extrait par 3 fois 100 cm³ d'éther. Les phases étherées sont groupées, séchées sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et le résidu distillé.

Chromatographie en phase gazeuse.

Pour résoudre ces problèmes complexes d'isomérisation, nous avons eu recours à la chromatographie en phase gazeuse, les moyens classiques de séparation de ces isomères étant souvent inopérants.

Nous avons utilisé deux appareils :

- Détecteur à conductibilité thermique.

L'appareil "F. et M." à détecteur à conductibilité thermique. La colonne utilisée a 1 mètre de longueur et sa phase stationnaire est du Carbowax. (Cette phase est suffisamment polaire pour séparer des composés oxygénés). Le gaz vecteur employé est l'hydrogène.

- Détecteur à ionisation de flamme.

L'appareil "HIFY de WILKENS" a détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée a 3,5 m de longueur et sa phase stationnaire est du Carbowax 2000. Le gaz vecteur utilisé est l'azote.

La caractérisation des constituants a été faite grâce au temps d'élution des composés purs. Il est bien évident que dans le cas où les composés n'ont pas pu être isolés, mais leur présence seulement caractérisée, nous avons dû faire appel à une méthode par analogie. En effet, ayant pu, au cours de cette étude, isoler dans certaines familles tous les composés à l'état pur, nous avons pu déterminer l'ordre d'élution de chaque groupe de constituants.

L'évaluation quantitative a été faite par la mesure des surfaces de chacun des pics. Dans le cas du détecteur à ionisation de flamme employé, la réponse n'est une fonction linéaire de la concentration que lorsque celle-ci est supérieure à 5 %.

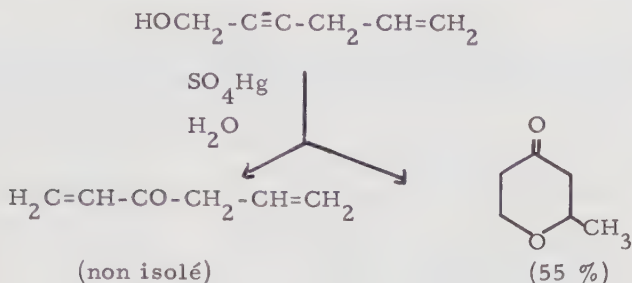
Remarques -

1) L'emploi de colonnes capillaires de Carbowax nous a donné des résultats analogues à ceux obtenus avec des colonnes ordinaires.

2) Nous n'avons jamais pu séparer les deux cétones diéthyléniques isomères ; peut-être est-ce dû à la transformation de l'une dans l'autre au cours de la séparation chromatographique.

3) Dans le cas où nous avons chromatographié le produit régénéré de sa semicarbazone, nous n'avons pas toujours recristallisé cette semicarbazone, avant son hydrolyse, pour permettre un bilan de la réaction envisagée.

HYDRATATION DE L'HEXENE-5 YNE-2 OL-1.

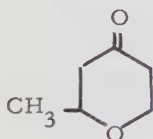


On opère suivant le mode opératoire général sur 32 g (0,33 mole) d'hexène-5 yne-2 ol-1. Le mélange des réactifs provoque la formation d'un précipité orangé, la masse réactionnelle devient ensuite extrêmement lacrymogène et de plus en plus brune tandis que la température passe de 21 à 38° en 3 mn.

On agite pendant 20 mn, puis on chauffe progressivement jusque vers 90° en une demi-heure. On maintient la température à 90° encore une demi-heure avant d'entraîner à la vapeur d'eau. L'odeur irritante a alors complètement disparu.

Après traitements habituels, on obtient 21 g de produit distillant à 46-48° sous 8 mm de mercure. Le rendement par rapport à l'alcool mis en jeu est de 55 %.

Méthyl-2 tétrahydropyrone-4 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$.



Après hydrolyse de la semicarbazone, on obtient un liquide dont les constantes physiques sont : $\text{Eb}_8 = 46^\circ$; $\text{Eb}_{29} = 74^\circ$; $\text{Eb}_{750} = 168^\circ$; $d_4^{25} = 1,023$; $n_D^{25} = 1,4430$; R.M. Calc. 29,36 ; Obs. 29,54.

Analyse $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$: Calc. % : C 63,13 H 8,83
 Tr. : 63,42 8,86.

Semicarbazone - Solide blanc cristallisé, recristallisable dans l'alcool absolu. $F(\text{inst.}) = 195^\circ$ (Bloc Maquenne) ; $F. = 176^\circ$ (tube capillaire).

Analyse $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$: Calc. % : N 24,56 ; Tr. % : 24,61.

Dinitrophénylhydrazone - La dinitrophénylhydrazone précipite au bout de 10 minutes sans chauffage à l'ébullition. Produit jaune orangé, recristallisé :

1) dans l'alcool absolu : on observe dans ce cas un double point de fusion ; les cristaux fondent une première fois à 105° (bain de mercure), puis le liquide obtenu se resolidifie en donnant un solide rouge brique qui fond à 134° (bain de mercure). On observe le même phénomène en tube capillaire.

Ce fait a déjà été observé pour d'autres produits (73).

2) dans le cyclohexane :

F. (inst.) = 140° (bain de mercure)

F. = 140° (tube capillaire).

Ce produit a été décrit dans la littérature. Nous devons citer BAYER (36), NAZAROV et VARTANYAN (32) (59) (60) et enfin, HANSCHKE (61). Les constantes physiques données par les différents auteurs ainsi que celles que nous avons observées sont groupées dans le tableau IV :

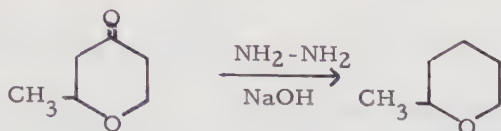
Tableau IV.

Auteurs	Eb	d	n	Semi-carbazone	Dinitro-2, 4 phényl- hydrazone
Bayer	$Eb_{18} = 60-64^{\circ}$			$F = 176^{\circ}$	
Nazarov	$Eb_{12} = 51^{\circ}$ $Eb_{750} = 168^{\circ}$		$n_D^{18} = 1,4455$ $n_D^{20} = 1,4400$	$F = 169^{\circ}$	$F = 151-52^{\circ}$
Hanschke	$Eb_{13} = 61^{\circ}$	$d_4^{20} = 1,019$	$n_D^{20} = 1,4469$		$F = 140^{\circ}$ (méthylecyclo- hexane)
Produit obtenu	$Eb_8 = 46^{\circ}$ $Eb_{750} = 168^{\circ}$	$d_4^{25} = 1,023$	$n_D^{25} = 1,4430$	$F = 176^{\circ}$ $F(\text{inst.})$ 195°	$F = 140^{\circ}$ (cyclo- hexane)

De ce tableau, il ressort que les températures de fusion des dérivés cristallisés (semicarbazone, dinitrophénylhydrazone) sont très diverses, ce qui nous a conduit à étudier la structure de ce produit :

Structure - Cette étude nous a permis de montrer :

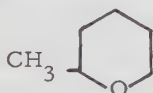
1) La structure tétrahydropyrannique : par réduction de la fonction cétone selon la réaction de Wolff-Kishner en isolant le méthyl-2 tétrahydropyranne correspondant qui est connu.



Dans un ballon à col rodé de 1000 cm^3 surmonté d'un réfrigérant, on place 13 g de méthyl-2 tétrahydropyrone-4, 20 cm^3 d'hydrate d'hydrazine à 98 %, 30 g de soude en pastilles et 150 cm^3 de diéthylèneglycol. On chauffe à reflux pendant 13 h et on observe un dégagement d'azote. Au bout de ce temps, la masse réactionnelle est entraînée à la vapeur d'eau ; l'hydrodistillat est saturé de sel, puis extrait à l'éther. L'éther est séché sur sulfate de sodium. On distille à la pression atmosphérique après départ du solvant.

On obtient 3 g de méthyl-2 tétrahydropyranne bouillant à $102\text{-}103^\circ$ sous 750 mm de mercure ; Rdt = 26 %.

Méthyl-2 tétrahydropyranne $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$.



Liquide, $\text{Eb}_{750} = 103^\circ$; $d_4^{25} = 0,852$; $n_D^{25} = 1,4161$.

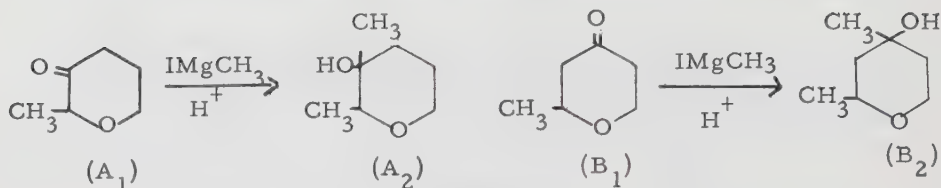
Analyse $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$: Calc. % : C 71,95 H 12,08
Tr. : 71,82 12,03.

Bibliographie - Ce composé a été décrit par COLONGE et LASFARGUES

(63) qui donnent comme constantes: $\text{Eb}_{750} = 103^\circ$; $n_D^{20} = 1,418$; $d_4^{20} = 0,852$, et par Van RAMBURG et Van der BURG (64), PAUL (65) et HANSCHKE (61).

2) La position γ de la fonction cétone : en effet, nous pouvions hésiter entre deux formules : la β -tétrahydropyrone (A_1) qui serait obtenue par hydratation sans isomérisation intermédiaire de l'alcool de départ et cyclisation de l' α -cétol éthylénique formé ; ou la γ -tétrahydropyrone (B_1) dérivant de l'hydratation cyclisante de la cétone diéthylénique formée par isomérisation de Meyer-Schuster. Nous avons donc réalisé les opérations suivantes :

a) Action de l'iodure de méthylmagnésium :



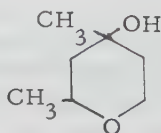
<u>Réactifs</u> -	Méthyl-2 tétrahydropyrone-4	: 35 g (0,3 mole)
	Magnésium	: 7,4 g
	Iodure de méthyle	: 44 g
	Ether anhydre	: 240 cm ³

Dans un ballon tétacol de 1000 cm³, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant ascendant, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on place : le magnésium et 5 cm³ environ du mélange de l'iodure de méthyle et de 70 cm³ d'éther anhydre. La réaction démarre immédiatement ; on ajoute alors rapidement 100 cm³ d'éther anhydre puis, goutte à goutte, la solution étherée d'iodure de méthyle de façon à maintenir un léger reflux. On chauffe ensuite pendant 1/2 heure (jusqu'à disparition totale du magnésium), puis on refroidit autour de 4° et on additionne la méthyl-2 tétrahydropyrone en solution dans 70 cm³ d'éther anhydre. L'addition dure une heure. On chauffe ensuite pendant 1/2 heure à reflux. Le magnésien se présente sous la forme d'une pâte grise qui colle au ballon et à l'agitateur. On hydrolyse sur 200 g de glace additionnée de 34 cm³ d'acide chlorhydrique de densité 1,58 (4,3 cm³ par gramme de magnésium). Cette hydrolyse s'effectue très difficilement.

On décante la couche étherée ; la phase aqueuse est saturée de sel, extraite par 6 fois 80 cm³ d'éther. Les extraits étherés sont traités par une solution de thiosulfate de sodium pour détruire l'iode libéré, puis par une solution saturée de bicarbonate, enfin séchés sur carbonate de potassium anhydre.

On obtient 14 g de diméthyl-2,4 tétrahydropyrannol-4 qui, après deux tours de distillation, bout à 87° sous 24 mm ; Rdt = 32 %. Nous démontrerons la structure de ce produit par celle du composé suivant :

Diméthyl-2,4 tétrahydropyrannol-4 C₇H₁₄O₂.



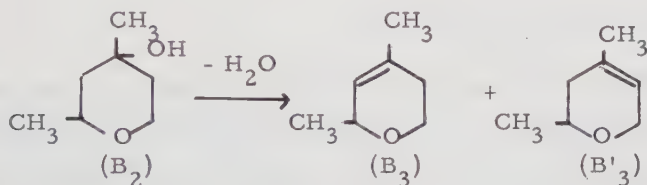
Liquide, $Eb_{24} = 87^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,994$; $n_D^{25} = 1,4530$;

R.M. Calc. 35,49 ; Obs. 35,36.

Analyse $C_7H_{14}O_2$: Calc. % : C 64,58 H 10,84
Tr. : 64,64 10,78.

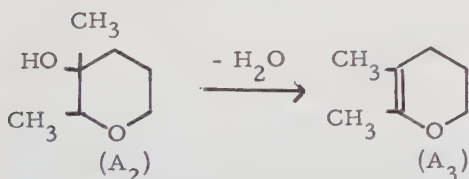
b) Déshydratation de l'alcool tertiaire précédemment obtenu :

- La déshydratation du diméthyl-2,4 tétrahydropyrannol-4 (B_2) conduit à un mélange de deux dihydro α -pyranes : le diméthyl-2,4 dihydro-(2,3)et(5,6) α -pyranes : (B'_3) et (B_3)



L'obtention, dans ce cas, d'un dihydro γ -pyranne par migration de la double liaison en α du pont oxygène est à rejeter : celle-ci étant bloquée par le groupement méthyle (62).

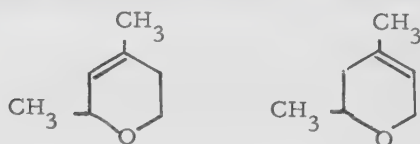
- La déshydratation du diméthyl-2,3 tétrahydropyrannol-3 (A_2) ne peut conduire qu'au diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne ; en effet, l'atome d'hydrogène en α du pont oxygène étant très mobile, l'alcool tertiaire (A_2) ne peut se déshydrater que suivant une possibilité :



Réactifs - Diméthyl-2,4 tétrahydropyrannol-4 : 13 g (0,1 mole)
Sulfate cuivrique anhydre : 0,1 g

L'hydroxytétrahydropyranne est placé dans un vigreux de 50 cm³ avec le sulfate cuivrique et chauffé progressivement au bain d'huile. Lorsque la température atteint 190-200°, le produit distille. Le distillat est décanté et séché sur carbonate de potassium. On obtient 5 g de liquide bouillant à 125° sous la pression atmosphérique ; Rdt = 45 %.

Diméthyl-2,4 dihydro-2,3 et-5,6 α -pyranes $C_7H_{12}O$.



Liquide, $Eb_{752} = 125^\circ$; $d_4^{25} = 0,872$; $n_D^{25} = 1,4410$;

R.M. Calc. 33,50 ; Obs. 33,96.

Analyse $C_7H_{12}O$: Calc. % : C 74,95 H 10,78
Tr. : 74,78 10,72.

Analyse spectrale infra-rouge.

Nous avons comparé les spectres des composés suivants :

- Dihydro-5,6 γ -pyranne en solution sulfocarbonique (Spectre A),
- Dihydro-5,6 α -pyranne publié par S. OLSEN et R. BREDOCH (66), (Spectre B),
- Triméthyl-2,2,4 dihydro-2,3 α -pyranne en solution sulfocarbonique (62), (Spectre C),
- Diméthyl-2,4 dihydro-2,3 ou (5,6) α -pyranne en solution sulfocarbonique (Spectre D), correspondant à notre produit.

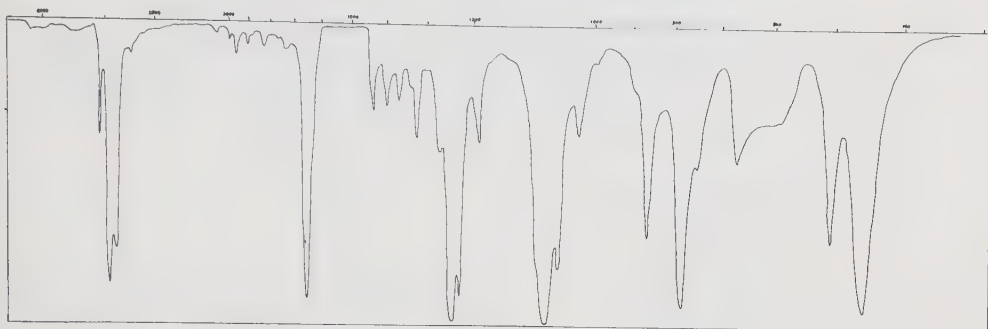
1) Domaine $3000-3100\text{ cm}^{-1}$

- (A) 3050 f
- (B) 3050 f
- (C) 3050 ff
- (D) 3050 ff

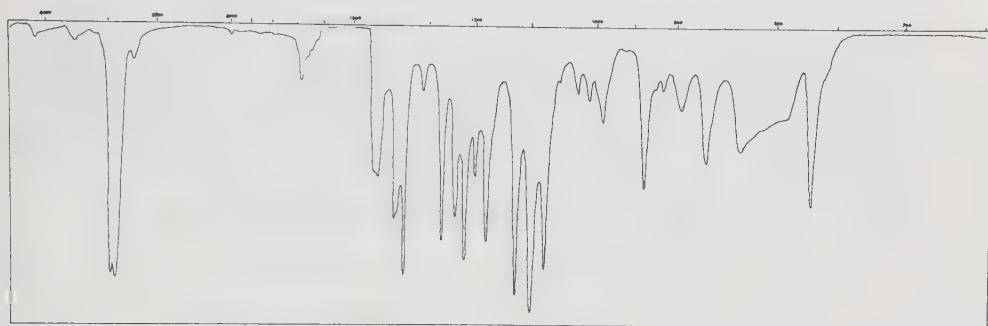
Cette bande correspond aux vibrations de valence $=C-H$ lorsque l'atome de carbone est éthylénique. Cette absorption est importante pour (A) et (B) où la double liaison n'est pas substituée, très faible pour (C) et (D) car il n'y a plus qu'un seul atome d'hydrogène sur la double liaison ; la présence de cette bande dans le spectre (D) rejette la possibilité de formation du composé (A_3) (diméthyl-2,3 dihydro-5,6 γ -pyranne) ; en effet, dans ce cas, la double liaison étant totalement substituée, il ne peut apparaître de bande d'absorption dans ce domaine.

2) Domaine $1080-1150\text{ cm}^{-1}$

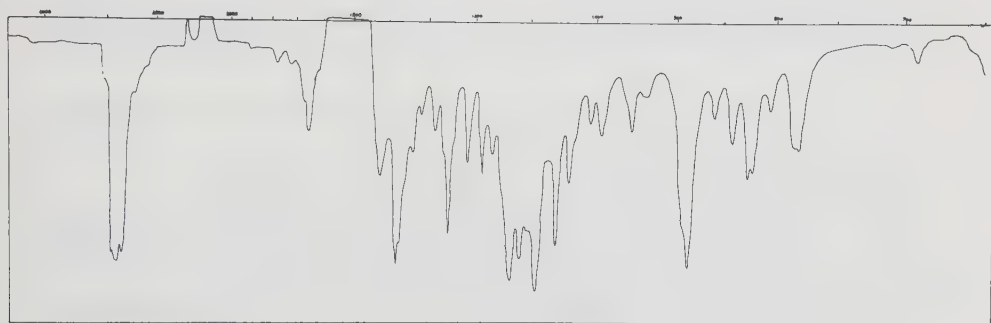
- (A) pas de pic
- (B) deux pics dont un FF : 1090 cm^{-1}



Spectre (A).



Spectre (C).



Spectre (D).

- (C) 1100 FF 1125 FF
 (D) trois pics : 1090 FF, 1117 FF, 1135 FF

Les maxima d'absorption correspondent dans ce domaine aux vibrations du pont oxygène dans les éthers-oxydes cycliques qui ne sont éthyléniques, ni en α , ni en α' et qui ont donc l'enchaînement >C-O-C< . La formule (A_3) est donc encore en défaut.

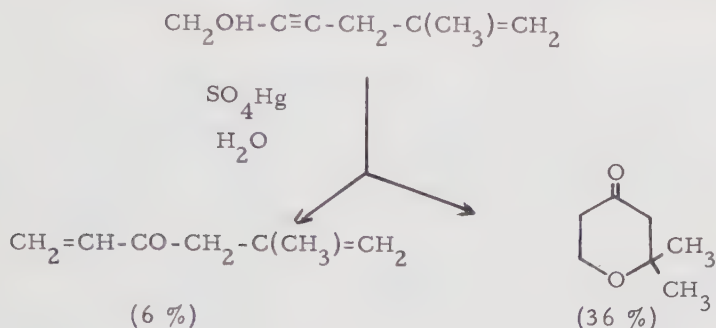
3) Domaine 800-840 cm^{-1}

- (A) 835 f
 (B) 830 f
 (C) 835 f
 (D) 830 f

Ce domaine correspond aux vibrations hors du plan de C-H lorsque le carbone est éthylénique. La formule (A_3) est encore en défaut.

Conclusion - De l'étude précédente, il ressort que le spectre étudié est celui d'un diméthyl-dihydro α -pyranne ; ce qui rejette l'hypothèse de formation d'un dihydro γ -pyranne et par là même d'une β -tétra-hydropyrone. Cette analyse ne nous permet pas de distinguer les deux formes (B_3) et (B'_3) qui doivent coexister, mais nous assure que le produit de départ est bien la méthyl-2 tétrahydropyrone-4 (B_1).

HYDRATATION DU METHYL-5 HEXENE-5 YNE-2 OL-1.



On opère selon le mode opératoire général sur 34 g (0,25 mole) de méthyl-5 hexène-5 yne-2 ol-1. Le mélange des réactifs provoque l'élévation de la température de 20 à 34°. On chauffe pendant 1 heure à 90°. Après traitements habituels, on distille sous 22 mm de mercure et on récupère 2 g de fraction de tête distillant à température inférieure à 60° et 14 g de liquide bouillant à 65-70°.

Méthyl-5 hexadiène-1,5 one-3 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$.



La fraction de tête, de constantes : $d_4^{25} = 0,913$;
 $n_D^{25} = 1,4590$, est composée de la méthyl-5 hexadiène-1,5 one-3 et d'un peu de son produit d'hydratation.

Structure - Pour connaître la structure de cette cétone diéthylénique, nous avons soumis la fraction de tête à une hydrogénation en présence de nickel Raney :



7 g de fraction de tête et 3 g de nickel Raney sont placés dans 50 cm³ d'acétate d'éthyle (l'alcool éthylique ayant dû être abandonné car il favorisait la polymérisation de notre produit).

Le volume théorique d'hydrogène pour saturer deux doubles liaisons est de 1,5 l. Le volume pratiquement absorbé est : 1,4 l.

Après élimination du solvant, on obtient 5 g de méthyl-5 hexanone-3, composé décrit dans la littérature. Rdt = 70 %.

Méthyl-5 hexanone-3 $C_7H_{14}O$.



Liquide incolore, à odeur agréable, $Eb_{750} = 135^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,816$; $n_D^{25} = 1,405$; R. M. Calc. 33,43 ; Obs. 33,92.

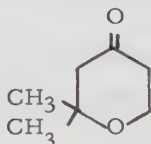
Analyse $C_7H_{14}O$: Calc. % : C 73,63 H 12,36
Tr. : 73,48 12,23.

Semicarbazone - Après recristallisation dans l'eau, on obtient, $F = 129^\circ$ (tube capillaire), $F. (inst.) = 138^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_8H_{17}ON_3$: Calc. % : N 24,56 ; Tr. % : 24,52.

Bibliographie - Ce produit a souvent été décrit dans la littérature. Les auteurs donnent comme constantes : RHINESMITH(70) : $Eb_{750} = 135-137^\circ$, NAZAROV (60) : $Eb = 135^\circ$; ARAKI (68) : $n_D = 1,413$; $d_4^{15} = 0,812$ et pour le point de fusion de la semicarbazone (sans indication du mode de détermination) : DOURIS (67) : $F = 129^\circ$; ABRAMOVITCH (69) : $F = 128-129^\circ$; ARAKI (68) : $F = 141-142^\circ$; NAZAROV (42), $F = 149-150^\circ$ et RHINESMITH(70) : $F = 149-150^\circ$.

Diméthyl-2, 2 tétrahydropyrone-4 $C_7H_{12}O_2$.



La seconde fraction de la distillation du produit d'hydratation du méthyl-5 hexène-5 yne-2 ol-1 est constituée par la diméthyl-2, 2 tétrahydropyrone-4 qui est le composé d'hydratation de la méthyl-5 hexadiène-1, 5 one-3 précédemment décrite.

Les constantes du liquide constituant cette fraction sont :

$Eb_{22} = 72^\circ$; $d_4^{25} = 0,964$; $n_D^{25} = 1,4500$.

Semicarbazone - Solide cristallisé blanc, recristallisable dans le benzène, $F = 167^\circ$ (tube capillaire).

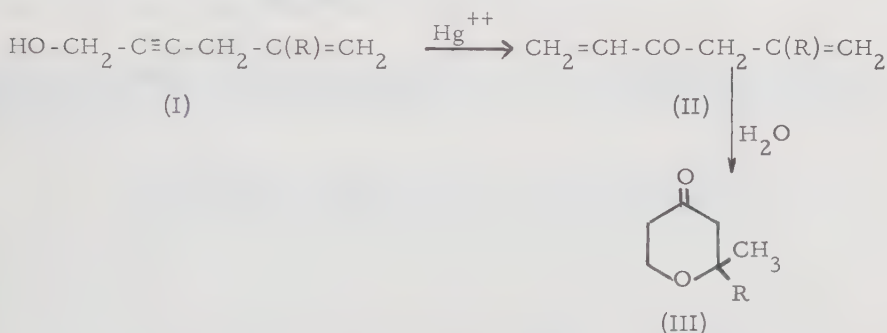
Analyse $C_8H_{15}N_3O_2$: Calc. % : N 22,70 ; Tr. % : 22,89.

Bibliographie - NAZAROV (32) donne pour cette diméthyltétrahydro γ-pyrone : semicarbazone, $F = 165^\circ$; BAYER (36) : $Eb_{15} = 68^\circ$;

$$n_D^{20} = 1,4490 ; \text{semicarbazone, } F = 170^\circ.$$

Conclusion

Les alcools primaires α -acétyléniques δ -éthyléniques (I), traités par une solution aqueuse de sulfate mercurique à 90° , s'isomérisent totalement en cétones diéthyléniques correspondantes (II) qui, elles-mêmes, dans les conditions opératoires envisagées, s'hydratent en polyalcoyltétrahydropyrones-4 (III), selon le schéma :

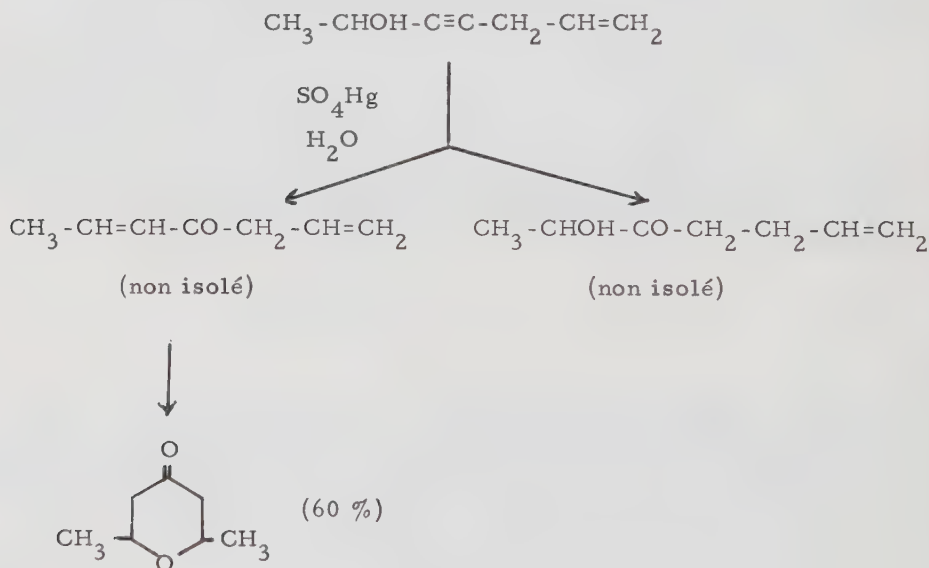


Dans le cas du méthyl-5 hexène-5 yne-3 ol-1, nous avons pu mettre en évidence la cétone diéthylénique intermédiaire tandis que dans le cas de l'hexène-5 yne-3 ol-1, où nous n'avons pu isoler cette cétone, nous avons démontré la structure du produit d'hydratation obtenu.

II - ALCOOLS SECONDAIRES.

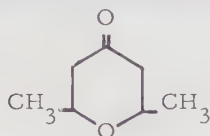
Mode opératoire général - On opère selon le même mode opératoire que celui employé pour les alcools primaires (voir page 51).

HYDRATATION DE L'HEPTÈNE-6 YNE-3 OL-2.



On opère selon le mode opératoire général, sur 37 g (0,33 mole) d'heptène-6 yne-3 ol-2. On maintient le chauffage pendant 2 heures. Après traitements habituels, nous obtenons 26 g d'un liquide bouillant à 52-54° sous 11 mm. Rdt = 60 %.

Diméthyl-2, 6 tétrahydropyrone-4 $C_7H_{12}O_2$.



Après régénération à partir de la semicarbazone, on obtient un liquide incolore, $Eb_8 = 52^\circ$; $d_4^{25} = 0,982$; $n_D^{25} = 1,4400$;

R.M. Calc. 33,98 ; Obs. 34,00.

Semicarbazone - Solide cristallisé blanc, recristallisable dans le benzène, $F = 181-182^\circ$ (tube capillaire) ; $F(inst.) = 195-196^\circ$ (bloc Maquenne).

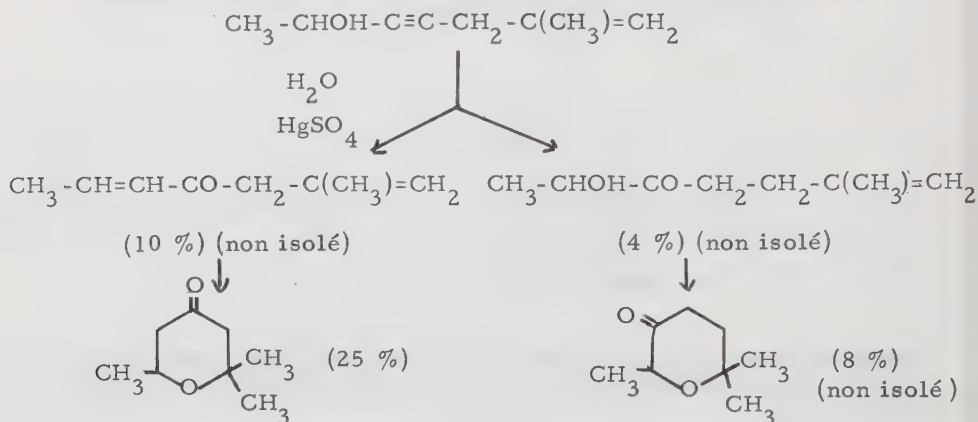
Analyse $C_8H_{15}O_2N_3$: Calc. % : N 22,70 ; Tr. % : 22,76.

Bibliographie - DELEPINE et AUMIARD (71) donnent comme constantes :

$Eb_{14} = 59-62^\circ$; $d_4^{14} = 0,985$; $n_D^{14} = 1,447$. Semicarbazone, $F = 185^\circ$ (tube capillaire) , $F(inst.) = 195-196^\circ$ (bloc Maquenne).

Analyse spectrale I.R. - voir annexe en fin de chapitre page 109 .

HYDRATATION DU METHYL-6 HEPTENE-6 YNE-3 OL-2.

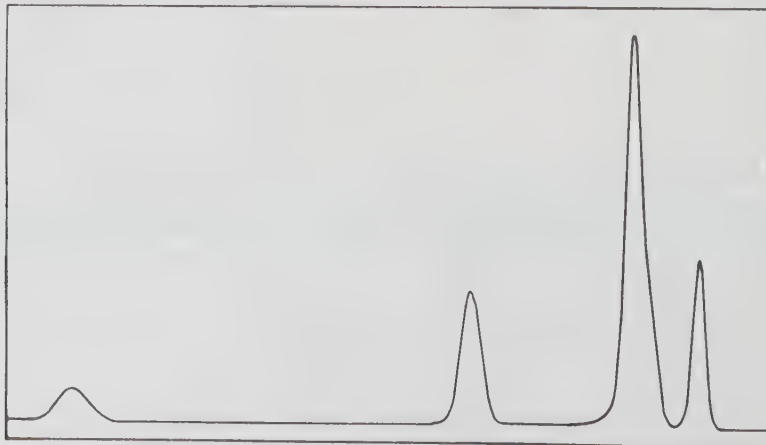


On opère suivant le mode opératoire général sur 35 g (0,26 mole) de méthyl-6 heptène-6 yne-3 ol-2. Le mélange des réactifs provoque l'élévation de la température de 20 à 32°. On maintient le chauffage à 90° pendant 1 h 30. Après traitements habituels, on obtient 18 g de liquide distillant entre 64 et 67° sous 14 mm. Rdt = 46 %.

Chromatographie en phase gazeuse (Chromatogramme I).

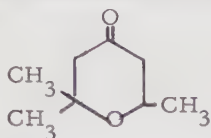
Le produit brut obtenu par distillation des produits d'hydratation du méthyl-6 heptène-6 yne-3 ol-2 a été chromatographié en phase gazeuse. L'appareil utilisé est à détecteur à ionisation de flamme.

Le spectre obtenu présente quatre pics : le premier correspond au pic de la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydro β-pyrone (17 %), le deuxième est le plus important : c'est celui de la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydro γ-pyrone (53 %), le troisième correspond au pic de la cétone diéthylénique isomère de l'alcool initial (22 %) et enfin le dernier est celui de l'alcool α-cétonique δ-éthylénique (7,6 %) (voir remarque page 52).



Parmi ces produits, nous n'avons isolé et décrit que la triméthyl-2,2,6 tétrahydropyrone-4.

Triméthyl-2,2,6 tétrahydropyrone-4 $C_8H_{14}O_2$.



Après régénération à partir de la semicarbazone, on obtient un liquide : $Eb_{27} = 70^\circ$; $d_4^{25} = 0,963$; $n_D^{25} = 1,4412$; R.M. Calc. 38,6 ; Obs. 38,92.

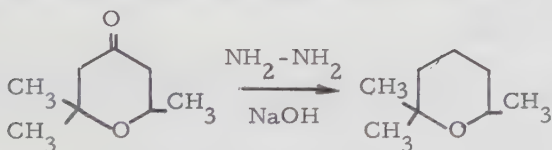
Semicarbazone - Après recristallisation dans le benzène et lavage à l'éther, on obtient des cristaux blancs, $F = 202^\circ$ (tube capillaire), $F. (inst.) = 211^\circ$ (bloc Maquenne).

Analyse $C_9H_{17}O_2N_3$: Calc. % : N 21,1 ; Tr. % : 21,25.

Analyse spectrale infrarouge - voir annexe en fin de chapitre p.109 .

Structure - Nous avons vérifié la structure de la tétrahydropyrone isolée. Pour ceci, nous avons montré :

1) la structure cyclique tétrahydropyrannique par réduction de la fonction cétone selon la réaction de Wolff-Kishner, isolant ainsi le triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne qui est connu dans la littérature.

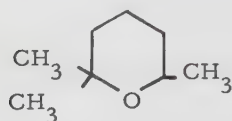


Réactifs - Triméthyl-2,2,6 tétrahydropyrone-4 : 20 g
 Hydrate d'hydrazine à 98 % : 25 cm³
 Potasse en pastilles : 40 g
 Diéthylèneglycol : 200 cm³

Nous avons suivi le même mode opératoire que pour la réduction de la méthyl-2 tétrahydropyrone-4 (voir page 55).

Après traitements habituels, on distille à la pression atmosphérique et on obtient 6 g de triméthyl-2,2,6 tétrahydropyranne bouillant à 126° ; Rdt = 33 %.

Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyranne $C_8H_{16}O$.



Liquide, $Eb_{753} = 126,5^\circ$; $d_4^{25} = 0,844$; $n_D^{25} = 1,4250$;

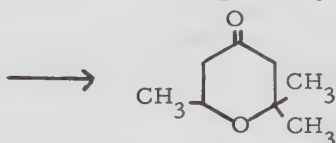
R.M. Calc. 38,58 ; Obs. 38,76.

Analyse $C_8H_{16}O$: Calc. % : C 74,94 H 12,58
Tr. : 75,36 12,60.

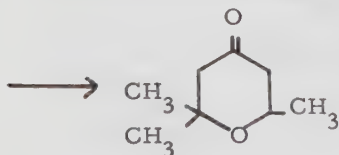
Bibliographie - Ce composé a été décrit. Nous devons citer :

DOEUVRE (72) qui donne : $Eb_{750} = 127-128^\circ$; $d_4^{12,6} = 0,853$;
 $n_D^{12,6} = 1,4285$

2) La position γ de la fonction cétone ; pour cela, nous avons comparé cette tétrahydropyrone à celle obtenue par hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 ; ces produits étant identiques, ils ne peuvent se former que par hydratation des cétones éthyléniques intermédiaires, selon les schémas réactionnels suivants :



semicarbazone, $F = 202^\circ$

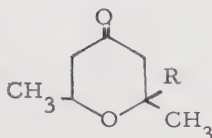
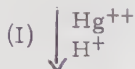


semicarbazone, $F = 202^\circ$

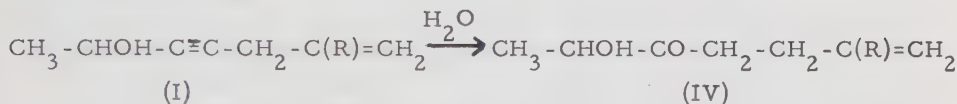
Le mélange des deux semicarbazones fond à 202° .

Conclusions

Les alcools secondaires (I), traités par une solution aqueuse bouillante de sulfate mercurique s'isomérisent en cétones diéthyléniques (II) qui, elles-mêmes, dans ces conditions opératoires, s'hydratent en polyalcoyltétrahydropyrones-4 (III), selon le schéma :

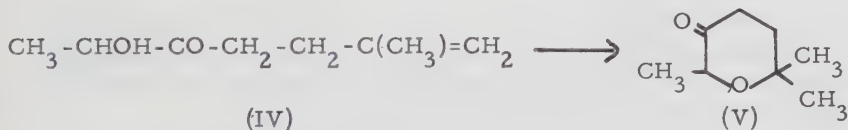


A côté de cette isomérisation, il se produit également l'hydratation directe de l'alcool conduisant à la formation d'un α -cétoéthylénique (IV) :



Cet α -cétoéthylénique (IV) n'a pu être isolé, mais sa présence a été décelée par chromatographie en phase gazeuse.

Comme nous le verrons dans le cas des alcools tertiaires, lorsque $\text{R} = \text{CH}_3$, l' α -cétoéthylénique peut se cycliser pour donner naissance à une polyalcoyltétrahydropyrone-3 ; en effet, la présence de la triméthyl-2, 6, 6 tétrahydropyrone-3 (V) a été décelée par chromatographie en phase gazeuse dans les produits d'hydratation du méthyl-6 heptène-3 ol-2 .



Les réactions d'isomérisation et d'hydratation directe ont donc lieu concurremment, leur proportion respective étant de 75 et 25 % dans le cas où $\text{R} = \text{CH}_3$.

III - ALCOOLS TERTIAIRES.

Mode opératoire général

Les alcools tertiaires ont été soumis à l'action des solutions aqueuses de sulfate mercurique suivant deux modes opératoires différents. En effet, l'étude de l'hydratation de ces alcools a été faite comme celle des alcools primaires et secondaires, par action d'une solution de sulfate mercurique à 80-90°, mais la complexité des résultats obtenus nous a obligé, dans la plupart des cas, à étudier l'action de ces mêmes solutions froides, pour isoler et caractériser les produits intermédiairement formés.

A - Mode opératoire A

Action des solutions froides de sulfate mercurique.

Dans un ballon tétracol de 1000 cm³, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on place : 300 cm³ d'eau et 20 g de sulfate mercurique. Il se forme un précipité jaune.

On refroidit à + 10° à l'aide d'un bain d'eau glacée puis on ajoute, goutte à goutte, sous agitation, 0,33 mole d'un alcool tertiaire α -acétylénique δ -éthylénique de façon à maintenir la température entre 10 et 15° (durée de l'addition : 1/2 heure).

Après la fin de l'addition, on agite pendant 5 heures à température ordinaire, puis on laisse la masse réactionnelle reposer pendant 10 heures.

La masse réactionnelle est extraite par 6 fois 50 cm³ d'éther dépourvu de peroxyde. Les couches éthérées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium anhydre. L'éther est chassé et les produits fractionnés sous vide.

Remarque - On obtient les mêmes produits en ajoutant l'alcool à l'eau, en agitant de façon à produire une émulsion, puis en additionnant le sulfate mercurique en une seule fois.

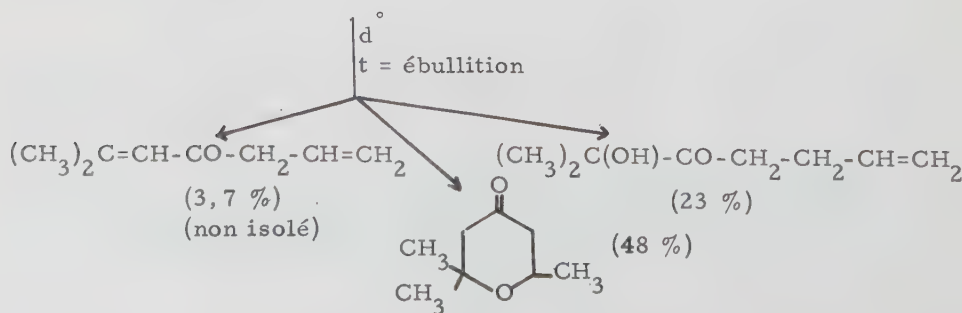
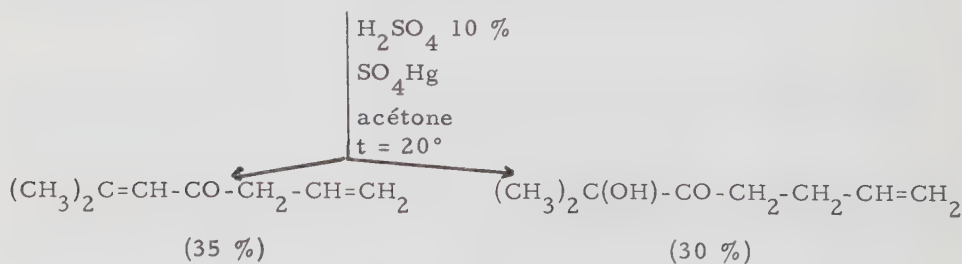
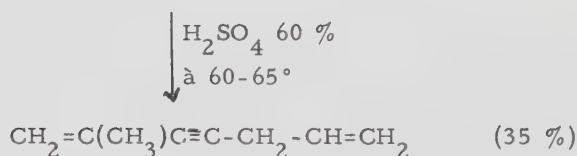
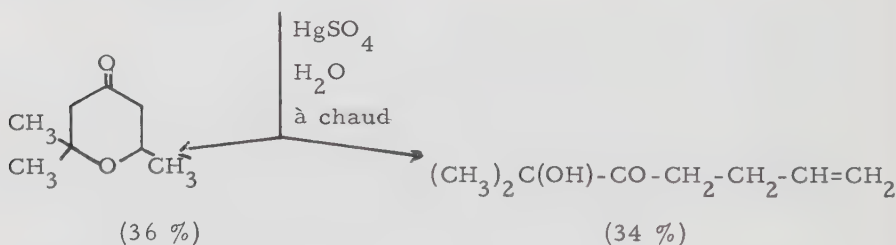
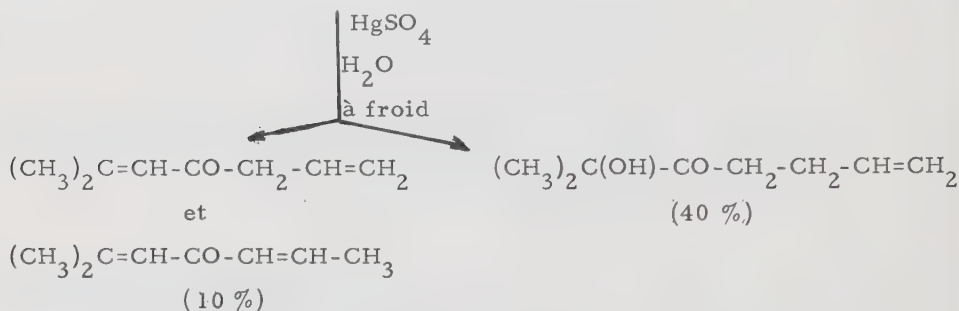
B - Mode opératoire B -

Action des solutions bouillantes de sulfate mercurique.

Le mode opératoire est le même que pour les alcools primaires et secondaires (voir page 51).

Après traitements habituels, les produits obtenus doivent, dans ce cas, être également purifiés par l'intermédiaire de leurs semicarbazones.

HYDRATATION DU METHYL-2 HEPTENE-6 YNE-3 OL-2.



MODE OPERATOIRE A

On opère suivant le mode opératoire général (A) (hydratation à froid), sur 41 g (0,33 mole) de méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2.

Lorsque la moitié de l'alcool a été ajoutée, on observe la disparition du précipité et l'apparition d'une solution limpide surmontée d'une couche organique.

Après traitements habituels, on obtient 6 g de fraction de tête bouillant à une température inférieure à 70° sous 18 mm de mercure et 17 g de produit bouillant entre 78 et 80° sous 18 mm de mercure.

Méthyl-2 heptadiène-2, 6 et 2, 5 ones-4 $C_8H_{12}O$.



La fraction de tête est un liquide : $Eb_{18} = 68-70^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,896$; $n_D^{25} = 1,4600$, constituée par les deux cétones α, β' et α, α' -diéthyléniques, obtenues par isomérisation de Meyer-Schuster à partir de l'alcool initial.

Semicarbazones - Nous avons fait réagir sur cette fraction de tête le chlorhydrate de semicarbazide et l'acétate de sodium en présence d'alcool éthylique (additionné jusqu'à obtention d'une seule phase).

On observe au bout de quelques minutes, la précipitation d'une semicarbazone recristallisable dans l'alcool absolu.

Solide cristallisé blanc, $F(\text{inst.}) = 169^\circ$ (bain de mercure),
 $F = 164-165^\circ$ (tube capillaire).

Analyse $C_9H_{15}N_3O$: Calc. % : N 23,10 ; Tr. % : 23,13.

On observe dans le filtrat une nouvelle précipitation et on obtient une deuxième semicarbazone recristallisable dans l'eau.

Solide cristallisé blanc, $F(\text{inst.}) = 129^\circ$ (bain de mercure); $F = 128-129^\circ$ (tube capillaire).

Pour déterminer la position de la double liaison, nous avons soumis ces semicarbazones à l'action de l'ozone selon la technique classique (74) (75) (76) (77).

La première semicarbazone qui est la moins soluble et dont le point de fusion est le plus élevé donne, après action de l'ozone, un test positif avec le réactif de Grosse-Bohle : $\text{HCHO} = 60\%$. La double liaison est donc de nature vinylique : c'est la semicarbazone de la méthyl-2 heptadiène-2, 6 one-4.

La deuxième semicarbazone (la plus soluble et à point de fusion le plus bas), donne dans les mêmes conditions, un test négatif. La double liaison s'est donc déplacée : c'est la semicarbazone de la méthyl-2 heptadiène-2, 5 one-4, forme isomère de la précédente.

Nota -

1) Le comportement des deux cétones diéthyléniques isomères est à rapprocher de celui déjà signalé (78) dans le cas des triméthyl-3, 3, 6 heptadiène-1, 6 one-4 et triméthyl-3, 3, 6 heptadiène-2, 6 one-4 : la première donnant une semicarbazone la moins soluble et de point de fusion le plus élevé ; la deuxième, une semicarbazone la plus soluble et de point de fusion le plus bas.

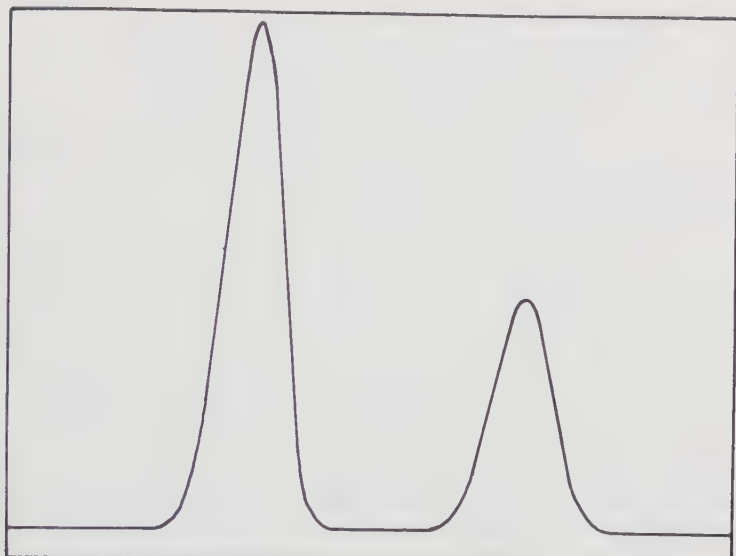
2) En milieu neutre, les semicarbazones précédemment décrites ne se forment pas. A leur place, on isole un solide cristallisé, $F(\text{inst.}) = 270^\circ$, insoluble dans la plupart des solvants.

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_3$: Calc. % : N 30,64 ; Tr. % : 30,24.

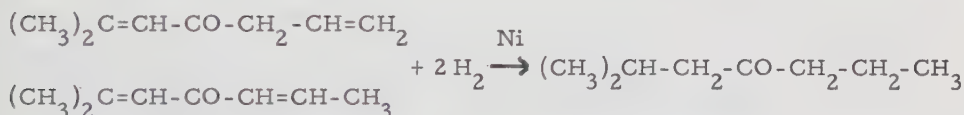
ce qui correspond, non pas à la semicarbazone espérée, mais au produit obtenu par l'addition de deux molécules de semicarbazide par molécule de cétone mise en jeu, sans élimination d'eau.

Chromatographie - Cette étude a été effectuée sur la fraction de tête, provenant de la distillation des produits d'hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2. Nous avons employé l'appareil à cellule détectrice à conductibilité thermique à 171° .

Le chromatogramme (II) obtenu présente deux pics. Le premier est celui du mélange des deux cétones diéthyléniques isomères (voir remarque page 52), le deuxième est celui du méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3. Les proportions relatives de ces constituants sont respectivement 64 et 36 % en poids,



Structure - Pour connaître la structure de ces deux cétones diéthyléniques, nous avons soumis cette fraction de tête à une hydrogénation en présence de nickel Raney :



17 g de fraction de tête, 3 g de nickel Raney sont placés dans 100 cm³ d'éthanol. Volume d'hydrogène théorique : 6 l, volume d'hydrogène absorbé : 5 l. Après élimination du solvant, on obtient 8 g d'un liquide constitué par la méthyl-2 heptanone-4, composé décrit dans la littérature.

Méthyl-2 heptanone-4 C₈H₁₆O.



Liquide incolore, Rdt = 45 %. Eb₇₅₀ = 152°.

Semicarbazone - Préparée en milieu acide et homogénéisée par l'alcool éthylique.

Produit cristallisé blanc, recristallisable dans l'eau, F(inst.) = 124° (bain de mercure).

Analyse C₉H₁₉ON₃ : Calc. % : N 22,70 ; Tr. % : 22,63.

Bibliographie - Les constantes trouvées pour cette cétone sont en accord avec celles signalées dans la littérature (79) : Eb₇₅₀ = 155° ; semicarbazone, F = 123-124°.

Méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 $C_8H_{14}O_2$.



Cet α -cétole est le produit d'hydratation directe du méthyl-2 heptène-6 ol-2 et constitue la fraction bouillant entre 78 et 80° sous 18 mm de mercure (voir page 73).

Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide incolore, de constantes physiques : $E_{b_{23}} = 85-86^\circ$; $d_4^{25} = 0,932$; $n_D^{25} = 1,4412$; R.M. Calc. 40,21 ; Obs. 40,06.

Analyse $C_8H_{14}O_2$: Calc. % : C 67,57 H 9,93
Tr. : 67,30 10,10.

Semicarbazone - Préparée en milieu neutre à partir du chlorhydrate de semicarbazide par addition de carbonate de sodium et de quelques gouttes d'alcool éthylique.

Solide cristallisé blanc, recristallisable dans le benzène, $F(\text{inst.}) = 110^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_9H_{17}N_3O_2$: Calc. % : N 21,10 ; Tr. % : 21,02.

Structure - La structure de ce composé a été démontrée de la façon suivante :

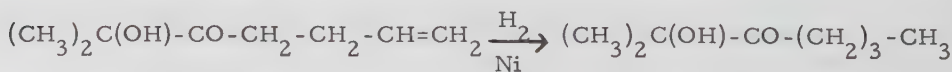
1) La double liaison est terminale : le dosage par ozonolyse prouve la présence de plus de 60 % de groupements CH_2 terminaux.

2) C'est un α -cétole :

a) il n'est pas déshydratable : en effet, après distillation sur sulfate cuivrique anhydre, sur acide oxalique ou sur acide orthophosphorique, ce cétole est retrouvé inchangé,

b) à partir de cet α -cétole, nous avons préparé le diméthyl-2,3 heptanediol-2,3 en passant par le méthyl-2 heptanol-2 one-3 ainsi que le méthyl-2 heptanediol-2,3 par hydrogénation totale des systèmes insaturés. Ces deux glycols sont décrits dans la littérature.

Semi-hydrogénation



18 g de cet α -cétole sont dissous dans 100 cm³ d'alcool éthylique et on ajoute 3 g de nickel Raney. Volume d'hydrogène théorique : 1,36 l ; volume d'hydrogène absorbé : 1,4 l. Après élimination du solvant, on obtient 6 g d'un liquide incolore qui est le méthyl-2 heptanol-2 one-3. Rdt = 75 %. Nous démontrerons la structure de ce produit par celle du composé suivant qui est connu.

Méthyl-2 heptanol-2 one-3 $C_8H_{16}O_2$.



Liquide incolore, $Eb_8 = 62-63^\circ$; $d_4^{25} = 0,917$; $n_D^{25} = 1,4280$;

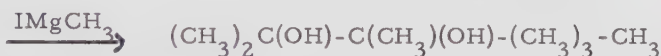
R.M. Calc. 40, 68 ; Obs. 40, 32.

Analyse $C_8H_{16}O_2$: Calc. % : C 66, 63 H 11, 18
Tr. : 66, 80 11, 30.

Semicarbazone - Recristallisable dans le benzène, Solide cristallisé blanc, $F(inst.) = 135^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_9H_{19}N_3O_2$: Calc. % : C 53, 70 H 9, 52 N 20, 89
Tr. : 53, 34 9, 87 20, 50.

Sur cette méthyl-2 heptanol-2 one-3, nous avons fait réagir l'iodure de méthylmagnésium :



Réactifs - Méthyl-2 heptanol-2 one-3 : 14 g (0, 1 mole)
Iodure de méthyle : 21, 3 g (0, 15 mole)
Magnésium : 3, 6 g
Ether anhydre : 120 cm³

On prépare d'abord l'iodure de méthylmagnésium comme il a été décrit à propos de la préparation du diméthyl-2, 4 tétrahydro-pyrannol-4 (page 56), puis on refroidit la masse réactionnelle à -5° et on additionne, goutte à goutte, le céto dissous dans 40 cm³ d'éther anhydre. Pendant toute la durée de l'addition, la température est maintenue entre -5 et 0° . La réaction est terminée par un chauffage à reflux de 5 h. La masse réactionnelle est ensuite versée dans un béccher contenant 300 g de glace et 100 cm³ d'acide chlorhydrique commercial.

On décante la couche étherée et on extrait la phase aqueuse à l'éther. Un peu d'iode ayant été libéré, on lave les extraits étherés par une solution de thiosulfate de sodium jusqu'à décoloration, puis par une solution saturée de bicarbonate de sodium, enfin, on sèche sur sulfate de sodium anhydre.

Après élimination de l'éther, on obtient un liquide visqueux qui est le diméthyl-2, 3 heptanediol-2, 3.

Diméthyl-2,3 heptanediol-2,3 $C_9H_{20}O_2$.



Liquide incolore, très visqueux, $Eb_3 = 82-83^\circ$; placé pendant 48 h dans une chambre froide, on obtient un produit cristallisé blanc, $F = 27-28^\circ$.

Bibliographie - Ces constantes sont en accord avec celles données par LEERS (80) : $Eb_9 = 103^\circ$; ce glycol ne cristallisant qu'au bout de plusieurs semaines, en donnant : $F = 27-28^\circ$ et par NAZAROV et TORGOV (81) : $Eb_4 = 81^\circ$; $F = 26-27^\circ$.

Remarque - Le β -cétol résultant de l'hydratation des cétones diéthyléniques conduirait au diméthyl-2,4 heptanediol-2,4 qui est connu et dont les constantes diffèrent de celles de notre produit : $Eb_5 = 107-108^\circ$ (82).

Hydrogénation totale



10 g de méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 et 3 g de nickel Raney sont placés dans 100 cm³ d'alcool éthylique. Volume d'hydrogène théorique : 3,46 l ; volume d'hydrogène absorbé : 3,5 l. Après élimination de l'alcool, on obtient un liquide huileux qui est le méthyl-2 heptanediol-2,3 ; Rdt = 76 %.

Méthyl-2 heptanediol-2,3 $C_8H_{18}O_2$.



Liquide incolore huileux, $Eb_9 = 97-98^\circ$; $d_4^{25} = 0,929$; $n_D^{25} = 1,4436$; R. M. Calc. 42,19 ; Obs. 41,91.

Analyse $C_8H_{18}O_2$: Calc. % : C 65,71 H 12,41
Tr. : 65,30 12,18.

Bibliographie - MEERWEIN (83) donne pour ce glycol : $Eb_{10,5} = 109-113^\circ$.

Essais de cyclisation

Nous avons essayé de cycliser la méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 en vue d'obtenir la triméthyl-2,2,6 tétrahydropyrone-3. Pour

cela, nous avons réalisé les essais suivants :

1) Distillation sur 5, 10 et 25 % d'acide orthophosphorique. On récupère l' α -cétole de départ sans modification.

2) Traitement par deux solutions d'acide sulfurique à 10 et 60 %. Dans un ballon de 100 cm³, on place 5 g d' α -cétole, 50 cm³ d'acide sulfurique à 10 ou 60 %. On maintient pendant 5 h la température à 60°. La masse réactionnelle est ensuite extraite à l'éther. Les phases étherées sont lavées avec une solution de carbonate de sodium à 10 %, puis à l'eau. Après séchage sur sulfate de sodium et élimination du solvant, on récupère l' α -cétole de départ dans le cas d'une solution d'acide à 10 %. Par contre, dans le cas d'une solution d'acide à 60 %, on observe une forte résinification et récupère très peu d' α -cétole de départ.

3) Action d'une solution de sulfate mercurique : 7,5 g de méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 (pur, récupéré de sa semicarbazone) sont agités avec 75 cm³ d'eau, additionnés de 5 g de sulfate mercurique. On chauffe pendant 3 h à reflux. Après entraînement à la vapeur d'eau et traitements habituels, on récupère l' α -cétole initial.

Analyse spectrale I. R. (voir spectres page suivante).

Nous avons étudié avec un spectrographe Perkin-Elmer :

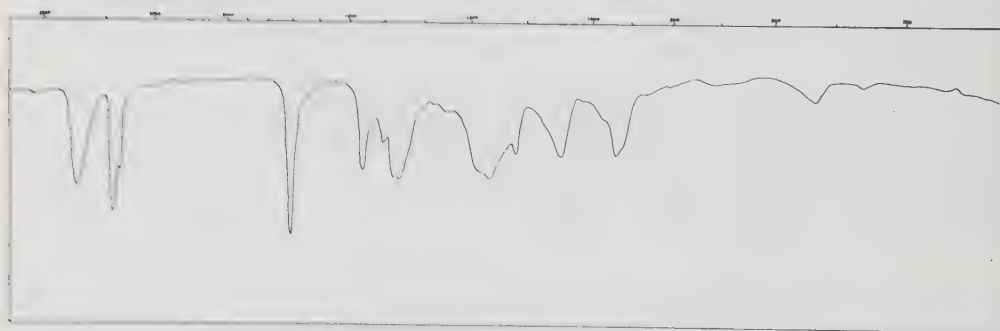
- a) Spectre I : méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 pur en film
- b) Spectre II : méthyl-2 heptanol-2 one-3, obtenu par hydrogénation catalytique du précédent, pur, en film.

Nous pouvons, en comparant ces deux spectres, faire apparaître les bandes caractéristiques du groupement CH=CH₂, soit : 3040 cm⁻¹ m ; 1820 cm⁻¹ f ; 1640 cm⁻¹ FF ; 995 cm⁻¹ FF ; 915 cm⁻¹ FF.

Enfin, pour les deux spectres, la fonction cétone absorbe à 1710 cm⁻¹ FF.



Spectre (I).



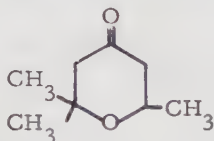
Spectre (II).

MODE OPERATOIRE B

On opère suivant le mode opératoire général B (hydratation à chaud) sur 40 g (0,33 mole) de méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2.

Après traitements habituels, on distille sous pression réduite et recueille deux fractions. La première: 16 g, $Eb_{14} = 68-72^\circ$; la deuxième: 16 g, $Eb_{14} = 76-80^\circ$. Le rendement global de l'hydratation est donc de 70 % par rapport à l'alcool de départ.

Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 $C_8H_{14}O_2$.



La première fraction des composés d'hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2, constitue 50 % des produits, soit un rendement de 35 % par rapport à l'alcool de départ. Elle est principalement composée de cette tétrahydropyrone-4.

Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide incolore, $Eb_{27} = 70^\circ$; $d_4^{25} = 0,963$; $n_D^{25} = 1,4412$; R.M. Calc. 38,60; Obs. 38,92.

Semicarbazone - Recristallisable dans le benzène, insoluble dans l'éther.

Produit cristallisé blanc, $F = 202^\circ$ (tube capillaire), $F(\text{inst.}) = 211^\circ$ (bloc Maquenne).

Analyse $C_9H_{17}N_3O_2$: Calc. %: N 21,1; Tr. %: 21,04.

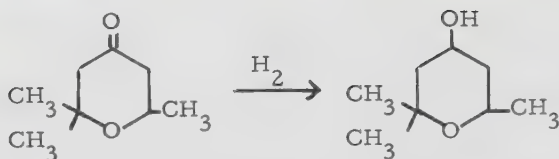
Dinitrophénylhydrazone - Recristallisable dans l'alcool à 50 %.

Solide cristallisé jaune orangé, $F(\text{inst.}) = 150^\circ$ (bloc Maquenne).

Analyse $C_{14}H_{18}N_4O_5$: Calc. %: N 17,39; Tr. %: 17,29.

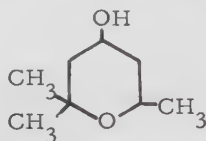
Structure - La tétrahydropyrone obtenue est une γ -tétrahydropyrone résultant de l'hydratation cyclisante de la cétone diéthylénique, isomérisée de l'alcool initial par réaction de Meyer-Schuster; en effet, nous avons vu (page 68) que nous l'avons comparée à celle obtenue par hydratation de l'alcool secondaire: le méthyl-6 heptène-6 yne-3 ol-2. Ces tétrahydropyrones ainsi que leur semicarbazone sont identiques (voir page 68).

Hydrogénation



10 g de triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4, 5 g de nickel Raney sont placés dans 100 cm³ d'alcool éthylique. Volume d'hydrogène calculé : 1,64 l, volume d'hydrogène absorbé : 1,5 l. Après élimination du solvant, on recueille un liquide huileux qui est le triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrannol-4.

Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrannol-4 C₈H₁₆O₂.



Liquide huileux, Eb₇ = 73° ; d₄²⁵ = 0,984 ; n_D²⁵ = 1,4531 ;
R.M. Calc. 40,11 ; Obs. 39,53.

Analyse C₈H₁₆O₂ : Calc. % : C 66,63 H 11,18
Tr. : 66,38 11,27.

Chromatographie (voir chromatogramme page suivante).

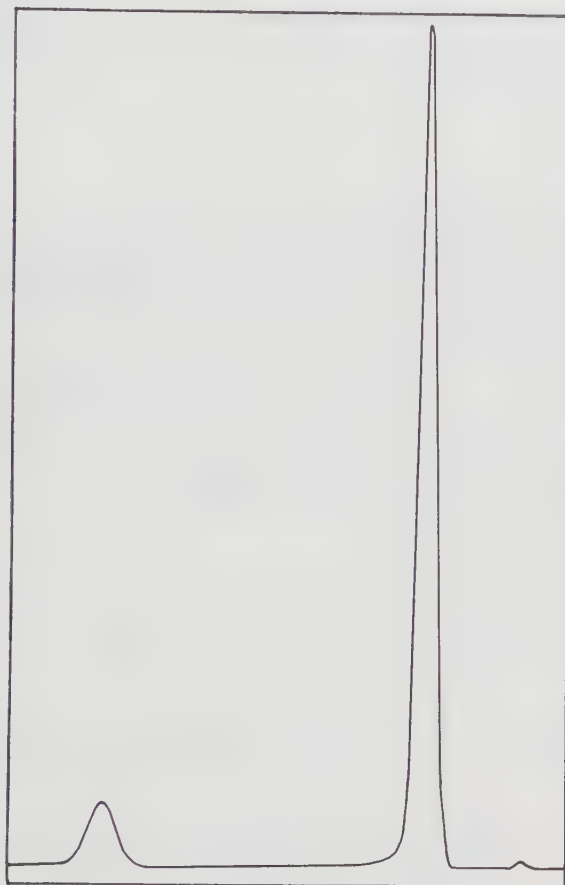
Le liquide obtenu par hydrolyse du produit cristallisé résultant de l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur la première fraction de distillation des produits d'hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 a été chromatographié avec un appareil à détecteur à ionisation de flamme à 180° (voir remarque page 52).

Le chromatogramme (III) présente deux pics que nous avons caractérisés être :

la méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3 et

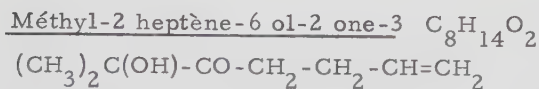
la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4.

leurs proportions relatives étant respectivement 12 et 88 % en poids.



Analyse spectrale infrarouge

Voir annexe en fin de chapitre page 109 .



La deuxième fraction des composés d'hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 constituant 50 % des produits, soit un rendement de 35 % par rapport à l'alcool de départ, est principalement constituée par cet α -céto éthylnique.

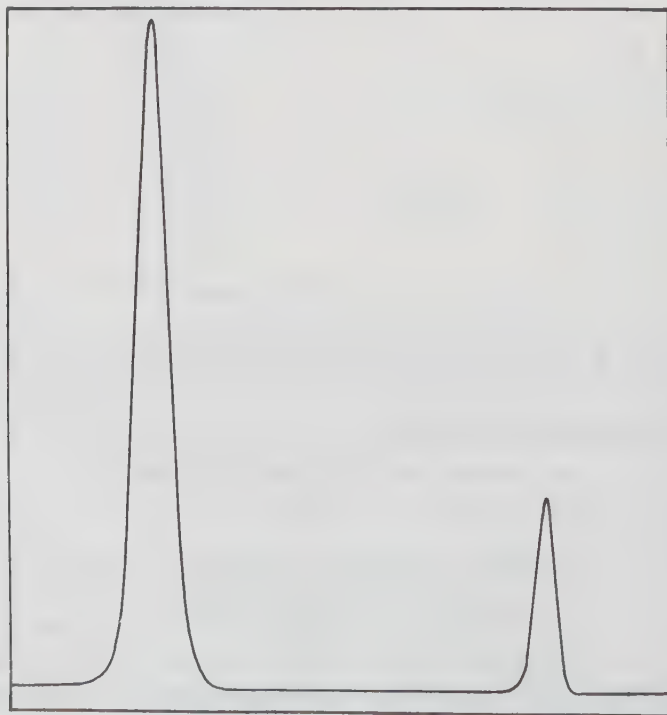
Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide dont les caractéristiques physiques ont déjà été décrites (voir page 76). Il s'agit du même α -céto que celui obtenu par hydratation à froid (mode opératoire A).

Remarque - La semicarbazone obtenue à partir de cette première fraction doit être recristallisée avec grand soin dans le benzène car la semicarbazone de la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 également présente est difficile à éliminer.

Chromatographie en phase gazeuse.

Le liquide obtenu par hydrolyse du produit cristallisé résultant de l'action du chlorhydrate de semicarbazide sur la deuxième fraction de distillation des produits d'hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 a été chromatographié avec un appareil à ionisation de flamme à 180° (voir remarque page 52).

Le chromatogramme (IV) présente deux pics que nous avons caractérisés être ceux de la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 et de la cétone α -alcool γ '-éthylénique. Les proportions relatives de chacun des constituants sont 15 et 85 % en poids.



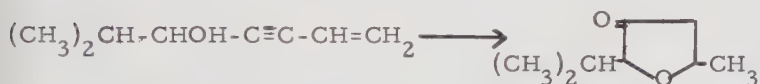
Remarque - Compte-tenu des chromatographies effectuées sur chacune des fractions, les rendements respectifs en triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 et en méthyl-2 heptène-6 ol-2 one-3, obtenus par hydratation du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2, sont de 36 et 34 %.

C - AUTRES MODES OPERATOIRES ENVISAGES.

Nous avons été amenée, pour comparer nos travaux avec ceux d'autres auteurs, à faire varier les conditions opératoires afin d'avoir prédominance, soit de l'hydratation, soit de la réaction de Meyer-Schuster.

Traitement par une solution d'acide sulfurique à 60 %.

NAZAROV (35) emploie l'acide sulfurique à 60 % comme agent d'hydratation d'un alcool secondaire : l'isopropyl-vinyléthynyl-carbinol et n'obtient, par cette méthode, que l'hydratation suivie d'une cyclisation en tétrahydrofurannone, la réaction de Meyer-Schuster n'ayant apparemment pas lieu par ce procédé:



Cependant, dans une publication antérieure, ce même auteur (84) signale que les alcools α -acétyléniques γ -éthyléniques peuvent être déshydratés par l'acide sulfurique à 50 % en hydrocarbures acétyléniques diéthyléniques correspondants.

Nous avons traité le méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 par ce réactif et nous n'avons obtenu que le produit de déshydratation de cet alcool: le méthyl-2 heptadiène-1, 6 yne-3 .

Méthyl-2 heptadiène-1, 6 yne-3 C_8H_{10} .



Réactifs - Méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 : 15 g³
Solution d'acide sulfurique à 60 % : 100 cm³ (36 cm³ d'acide sulfurique commercial).

Les réactifs sont placés dans un ballon de 500 cm³ et agités. On chauffe pendant 3 h à 60-65°. On extrait ensuite la masse réactionnelle à l'éther. Les phases éthérées sont réunies, neutralisées par une solution de carbonate de sodium à 10 %, puis lavées à l'eau et séchées sur sulfate de sodium anhydre.

On obtient, après élimination du solvant, 5 g de liquide incolore, à odeur désagréable dont les constantes sont : $\text{Eb}_{15} = 31^\circ$; $n_D^{25} = 0,798$; $n_D^{25} = 1,4661$; R.M. Calc. 36,200 ; Obs. 36,79.

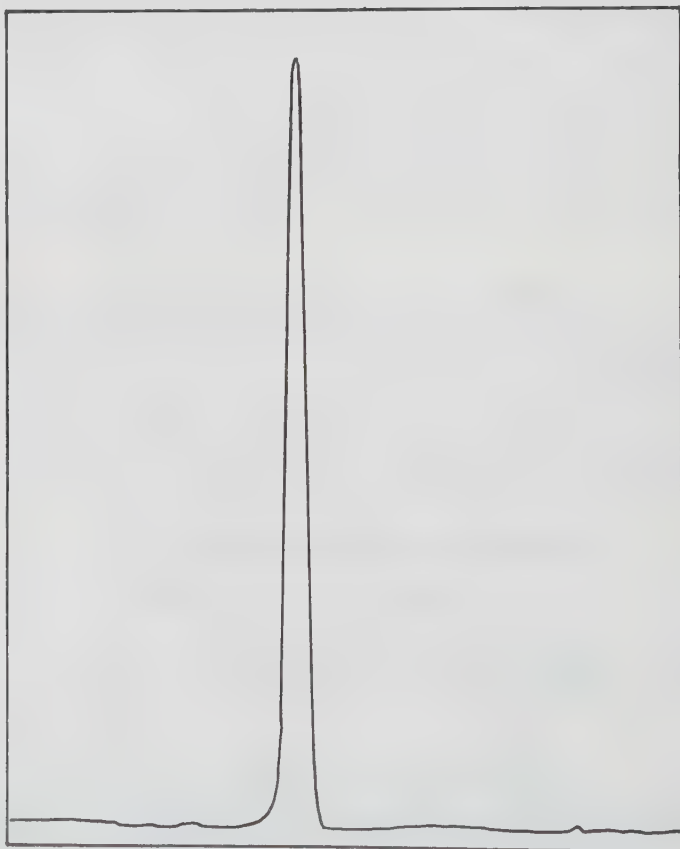
Analyse C_8H_{10} : Calc. % : C 90,50 H 9,50
Tr. : 90,67 9,43.

Remarque - Malgré son point d'ébullition relativement bas, cet hydrocarbure doit être distillé sous pression réduite, la distillation à la pression atmosphérique entraîne sa polymérisation.

Chromatographie en phase gazeuse

Cet hydrocarbure a été chromatographié à 105° avec le détecteur à ionisation de flamme.

Le chromatogramme (V), quel que soit le mode opératoire (longueur de colonne, température, débit de gaz vecteur) ne présente qu'un pic.



Essais d'hydratation en milieu acide, homogène, en présence de sulfate mercurique.

Cette méthode est celle employée par NAZAROV (32) (35) (58). Elle consiste à opérer en milieu homogène par addition d'acétone pour solubiliser les réactifs et très acide, par addition d'acide sulfurique. Il obtenait ainsi préférentiellement la réaction de Meyer-Schuster::

Réactifs - Méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2. : 42 g
 Acide sulfurique à 10 % : 84 cm³
 Acétone : 200 cm³
 Sulfate mercurique : 5 g

Mode opératoire - Dans un ballon de 500 cm³, muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une boule à brome et d'une agitation mécanique, on place : 200 cm³ d'acétone, 84 cm³ de solution d'acide sulfurique à 10 % (5 cm³ d'acide sulfurique commercial dans 79 cm³ d'eau) et 2,5 g de sulfate mercurique. On agite, puis on ajoute, goutte à goutte, 42 g de méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2.

1er essai - L'addition est faite à la température ordinaire : la température, stationnaire au début, monte ensuite lentement de 26 à 34° et s'y maintient. On ajoute alors, par petites portions, encore 2,5 g de sulfate mercurique, puis on abandonne la masse réactionnelle pendant 20 h.

Après ce temps, on neutralise la masse réactionnelle par une solution de carbonate de sodium à 10 % jusqu'à obtention d'un pH = 6 (il faut 120 cm³ de solution de carbonate).

Il apparaît deux couches : la couche supérieure organique est décantée. Dans la couche inférieure aqueuse, il se forme un précipité minéral blanc que l'on élimine par filtration sur laine de verre.

Le précipité est lavé à l'éther. La couche aqueuse est extraite par 5 fois 50 cm³ d'éther. Les phases étherées sont réunies et séchées sur sulfate de sodium.

Après élimination du solvant, on obtient 30 g de liquide bouillant entre 74 et 79° sous 18 mm.

L'hydrogénation de la première fraction (15 g, Eb₁₈ = 74-75°) nous a donné la méthyl-2 heptanone-4 précédemment décrite (page 75), prouvant ainsi la présence de la cétone diéthylénique isomère de l'alcool initial, par réaction de Meyer-Schuster.

La deuxième fraction (15 g, Eb₁₈ = 78-79°) donne une semicarbazone, F = 110°, caractéristique de l'alcool α-cétonique δ-éthylénique. (Voir page 76).

2ème essai - L'alcool est ajouté, goutte à goutte, à la solution maintenue à l'ébullition. Après la fin de l'addition, on maintient le chauffage pendant 5 h en ajoutant peu à peu 2,5 g de sulfate mercurique.

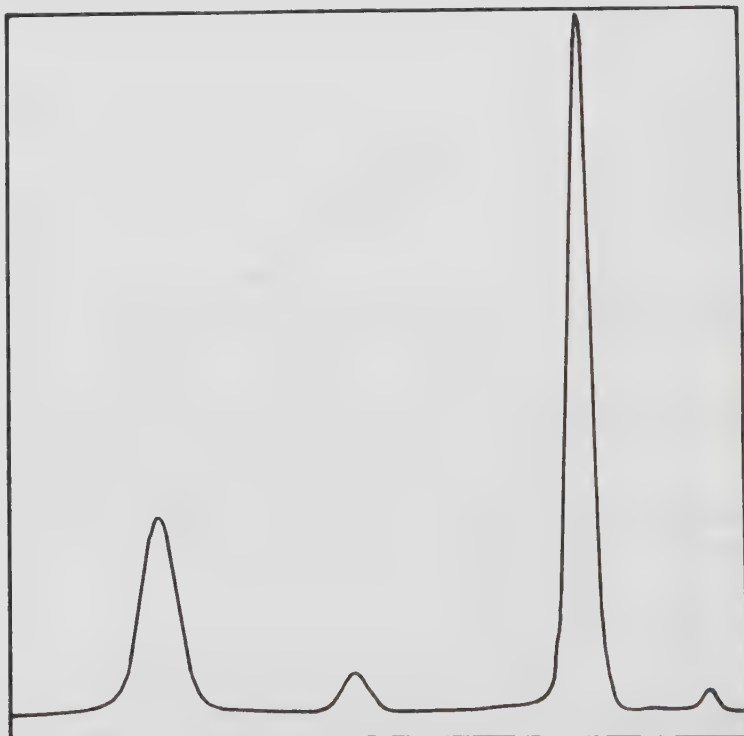
On entraîne à la vapeur d'eau.

Après traitements habituels, on obtient 36 g de produit bouillant entre 70 et 74° sous 18 mm. Ce produit nous a donné une semicarbazone, F = 202° (tube capillaire) caractéristique de la triméthyl-2,2,6 tétrahydropyrone-4. (Voir page 81).

Chromatographie en phase gazeuse

Le produit de la distillation a été chromatographié avec le détecteur à ionisation de flamme.

Le chromatogramme (VI) montre trois pics que nous avons caractérisés comme étant ceux : de la triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 (64 %), de la cétone diéthylénique isomère de l'alcool de départ (5 %) et de l'alcool α -cétonique δ -éthylénique (31 %).



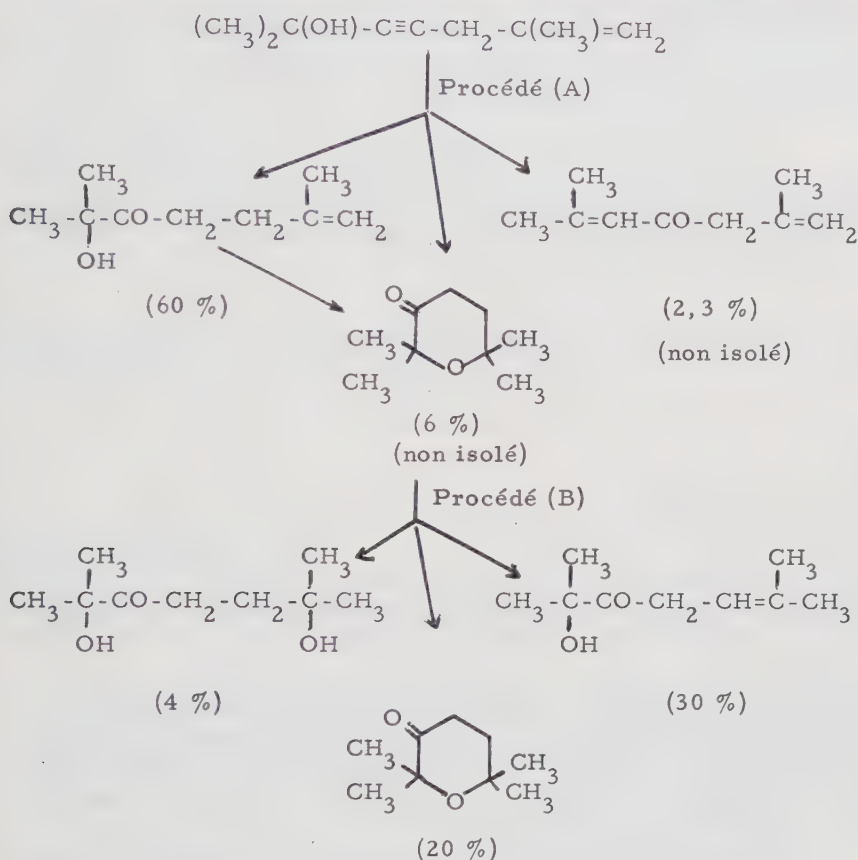
Conclusion

Le traitement du méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 par une solution aqueuse de sulfate mercurique donne, en proportions sensiblement égales, la réaction de Meyer-Schuster et l'hydratation directe de l'alcool. L'isomérisation de Meyer-Schuster conduit à la formation de cétones diéthyléniques qui, elles-mêmes, peuvent s'hydrater en triméthyl-2, 2, 6 tétrahydro γ -pyrone ; le produit hydraté de l'alcool est un alcool α -cétonique δ -éthylénique qui ne se cyclise pas, la double liaison terminale n'étant pas substituée.

L'emploi d'une solution homogène plus acide favorise la réaction de Meyer-Schuster, l'hydratation directe ayant cependant lieu.

Enfin, l'emploi d'un agent acide sans sulfate mercurique provoque la déshydratation de l'alcool α -acétylénique δ -éthylénique en hydrocarbure acétylénique diéthylénique.

HYDRATATION DU DIMETHYL-2, 6 HEPTENE-6 YNE-3 OL-2.



A- MODE OPERATOIRE A

On opère selon le mode opératoire général A (hydratation à froid) sur 47 g (0,33 mole) de diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2.

Une fois l'addition terminée, le précipité n'a pas disparu ; nous n'obtenons une solution limpide surmontée d'une couche organique qu'après 6 heures d'agitation et repos de 15 h.

Après traitements habituels, on obtient 9 g de fraction de tête bouillant entre 97 et 105° sous 26 mm de mercure, puis 25 g de produit distillant à 105° sous 26 mm de mercure. Il reste dans le vigreux 10 g de résidu indistillable.

Etude de la fraction de tête.

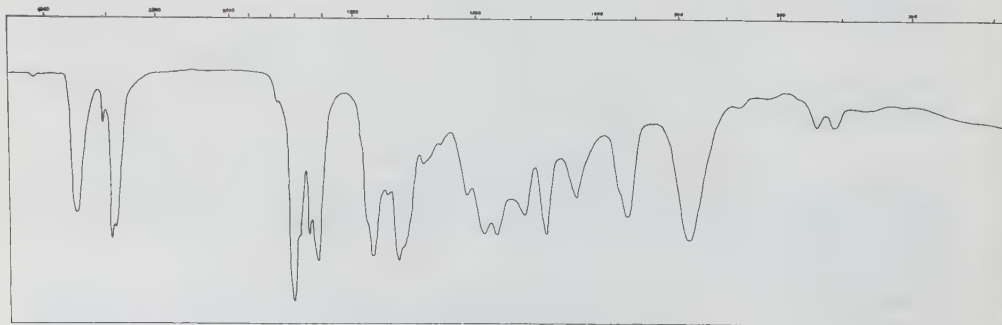
Chromatographie - Cette étude a été effectuée sur la fraction de tête provenant de la distillation des produits d'hydratation du diméthyl-2, 6 heptène-3 ol-2. Nous avons employé l'appareil à cellule détectrice à conductibilité thermique à 171°.

Le chromatogramme obtenu (figure VII) présente trois pics : celui de la tétraméthyl-2,2, 6, 6 tétrahydropyrone-3 (22,3 %), celui de la cétone diéthylénique isomère de l'alcool initial (8,8 %) et enfin celui du diméthyl-2, 6 heptène-3 ol-2 one-3 (68,8 %).



Spectrographie infrarouge - Le spectre de cette première fraction possède une bande à 1710 cm^{-1} FF due aux groupements CO non conjugués. D'autre part, dans le domaine $1700\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$, il présente un épaulement à 1690 cm^{-1} dû à la présence d'un faible pourcentage de cétone α -éthylénique.

L'hypothèse précédente est étayée par la présence dans le domaine $1680\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ (domaine des vibrations de $\text{C}=\text{C}$), de deux bandes : l'une à 1650 cm^{-1} F, due au groupement $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, l'autre à 1620 cm^{-1} F, due à la double liaison conjuguée au groupement CO.



Diméthyl-2, 6 heptène-6 ol-2 one-3 $C_9H_{16}O_2$.



Cet α -cétole est le produit d'hydratation directe du diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 ; il constitue la fraction bouillant à 105° sous 26 mm de mercure (voir page 89). Le rendement en α -cétole est de 60 % par rapport à l'alcool de départ.

Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide incolore de constantes physiques : $Eb_{26} = 105^\circ$; $Eb_{15} = 95-96^\circ$; $d_4^{25} = 0,930$; $n_D^{25} = 1,4520$; R.M. Calc. 44,83 ; Obs. 45,12.

Semicarbazone - Produit cristallisé blanc, recristallisable dans le benzène. $F(inst.) = 123-124^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{10}H_{19}N_3O_2$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. % : 19,87.

MODE OPERATOIRE B -

On opère suivant le mode opératoire général B (hydratation à chaud) sur 47 g (0,33 mole) de diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2.

Après traitements habituels, on distille sous pression réduite et on recueille deux fractions : la première, $p = 10$ g ; $Eb_{15} = 70-75^\circ$, la deuxième : $p = 19$ g ; $Eb_{15} = 90-100^\circ$. Le rendement global de l'hydratation est donc de 56 % par rapport à l'alcool de départ.

Diméthyl-2, 6 heptanediol-2, 6 one-3 $C_9H_{18}O_3$.



Un produit blanc cristallise au sein du liquide de la deuxième fraction précédemment obtenue : c'est le diméthyl-2, 6 heptanediol-2, 6 one-3 résultant de l'hydratation totale des systèmes insaturés du diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2.

Poids obtenu : 3 g ; Rdt = 4 % (par rapport à l'alcool de départ).

$F(inst.) = 67-68^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_9H_{18}O_3$: Calc. % : C 62,04 H 10,41
Tr. : 62,20 10,39.

Semicarbazone - Elle a été préparée en milieu neutre. Après recristallisation dans le benzène, $F(inst.) = 136^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $C_{10}H_{21}O_3N_3$: Calc. % : N 18,18 ; Tr. % : 18,19.

Dinitrophénylhydrazone - Elle a été préparée sans chauffage à l'ébullition. On obtient un produit cristallisé jaune orangé, recristallisable dans l'alcool à 50 %.

Ce produit donne un double point de fusion, 1er point : F = 120°, le produit se resolidifie en devenant rouge brique ; 2ème point, F = 140°(73).

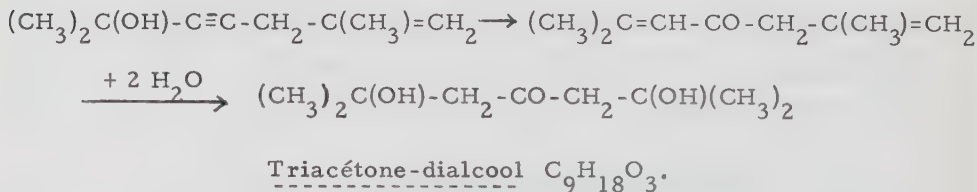
L'analyse correspond, non pas à la dinitrophénylhydrazone du glycol cétonique, mais à celui de son produit doublement déshydraté, c'est-à-dire une cétone diéthylénique.

Analyse $C_{15}H_{18}O_4N_4$: Calc. % : N 17,61 ; Tr. % : 17,34.

D'ailleurs, on sait (85) que les α -hydroxycétones ne donnent en général pas de dinitrophénylhydrazones caractéristiques.

Structure -

La diméthyl-2,6 heptanediol-2,6 one-3 a été comparée à son isomère la diméthyl-2,6 heptanediol-2,6 one-4 (triacétone-dialcool); en effet, s'il y avait eu intermédiairement isomérisation de Meyer-Schuster, la cétone diéthylénique formée s'hydraterait en triacétone-dialcool par fixation d'un OH sur chaque carbone en β de la fonction cétone qui, de plus, sont totalement substitués :



Produit commercial cristallisé blanc, recristallisable dans l'éther de pétrole, F(inst.) = 57° (bain de mercure).

Bibliographie - Ce point de fusion est en accord avec celui de CONNOLLY (86) qui donne, F = 56°7

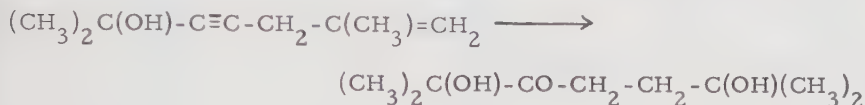
Dinitrophénylhydrazone - Elle a été préparée sans chauffage à l'ébullition. On obtient un produit cristallisé jaune orangé, recristallisable dans l'alcool à 50 %. F = 165° (tube capillaire) ; F(inst.) = 169-170° (bloc Maquenne).

Ce n'est pas la dinitrophénylhydrazone de la dihydroxycétone mais celle de son produit de cyclodéshydratation : la tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyrone-4.

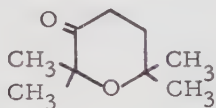
Analyse $C_{15}H_{20}O_5N_4$: Calc. % : N 16,66 ; Tr. % : 16,66.

Bibliographie - Ce point de fusion est en accord avec celui que donne CONNOLLY (86), F = 171°.

En conclusion, les constantes du triacétone-dialcool diffèrent de celles de la dihydroxycétone obtenue : l'hypothèse se révèle donc exacte, c'est l'alcool non isomérisé qui subit l'hydratation :



Tétraméthyl-2, 2, 6, 6 tétrahydropyrone-3 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.



La première fraction de la distillation des composés d'hydratation du diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 constitue 37 % des produits, soit un rendement de 19 % par rapport à l'alcool de départ ; elle est principalement composée de cette tétrahydropyrone.

Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide incolore, $\text{Eb}_{16} = 68^\circ$; $d_4^{25} = 0,941$; $n_D^{25} = 1,4421$; R.M. Calc. 43,76 ; Obs. 43,83.

Analyse $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,32
Tr. : 69,15 10,15.

Semicarbazone - Après recristallisation dans le benzène et lavage à l'éther, on obtient un solide cristallisé blanc, F(inst.) = 225° (bloc Maquenne), F = 210° (tube capillaire scellé), F = 198° (tube capillaire non scellé).

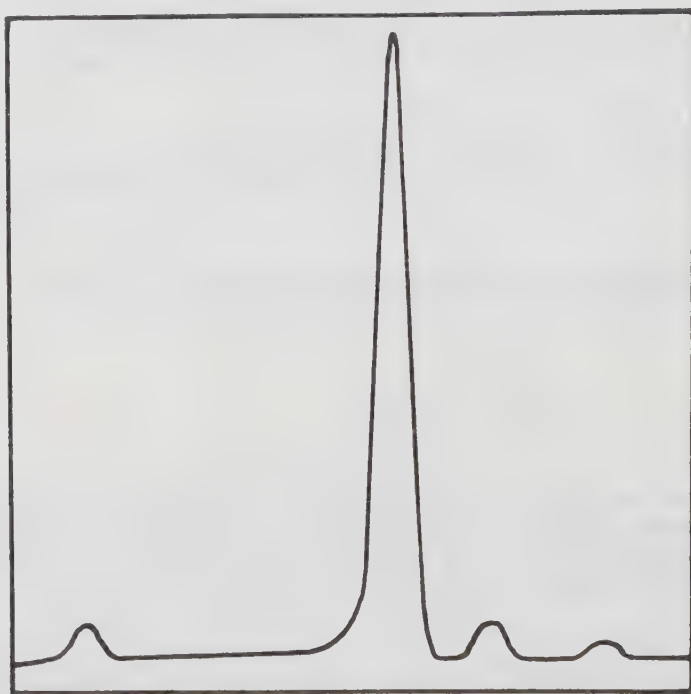
Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_3$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. 19,74.

Bibliographie - KOROBITSYNA et PIVNITSKII (87) donnent pour ce composé : $\text{Eb}_9 = 62^\circ$; $n_D^{20} = 1,4413$; $d_{20}^{20} = 0,952$ et pour la semicarbazone, F = 197-198°.

Chromatographie en phase gazeuse - Chromatogramme (VIII).

Le liquide obtenu par hydrolyse de la semicarbazone, recristallisée et lavée à l'éther, a été chromatographié par la méthode habituelle avec un appareil à détecteur à ionisation de flamme. Dans

ces conditions, le chromatogramme ne présente qu'un pic qui est celui de la tétraméthyltétrahydropyrone-3.



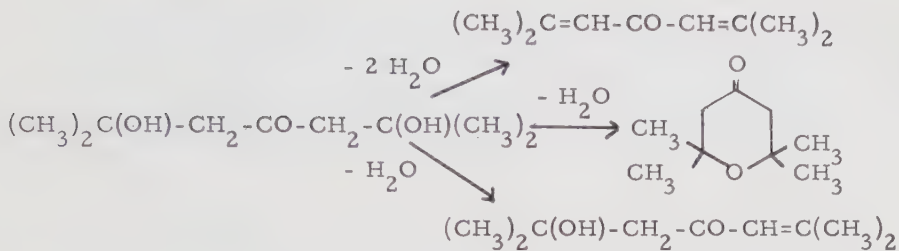
Dinitrophénylhydrazone - Elle a été préparée sans chauffage à l'ébullition. Après concentration sous vide de la solution alcoolique initiale, on obtient un dérivé cristallisé orangé que l'on recristallise dans l'alcool absolu, $F(\text{inst.}) = 90^\circ$ (bloc Maquenne).

L'analyse de ce produit ne correspond pas à la dinitrophénylhydrazone caractéristique de la tétraméthyltétrahydropyrone.

Analyse $C_{15}H_{20}O_5N_4$: Calc. % : N 16,66 ; Tr. % : 13,10.

Nous avons vu que les α -cétols ne donnent pas de dérivé cristallisé caractéristique avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine (85) ; ALLEN signale en particulier que les α -hydroxycétone donnent, avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, des dérivés cristallisés dont la teneur en azote est très inférieure à celle correspondant, soit à la dinitrophénylhydrazone, soit à l'osazone.

Structure - La tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyrone obtenue a été comparée à la tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyrone-4 ; pour cela, nous avons repris les travaux de CONNOLLY (86) sur la déshydratation du triacétone-dialcool.



200 g de triacétone-dialcool, 75 cm³ d'eau et 4 g d'acide sulfurique (2,4 cm³ d'acide sulfurique commercial, d = 1,833) sont placés dans un ballon surmonté d'un réfrigérant et chauffés à reflux pendant 1 h. Après entraînement à la vapeur d'eau, on extrait l'hydrodistillat à l'éther. On sèche les phases étherées sur sulfate de sodium. L'éther est chassé et le résidu distillé sous pression réduite. On obtient, en tête de distillation, un peu d'oxyde de mésityle provenant de la dégradation du triacétone-dialcool (fait également signalé par CONNOLLY), puis on récupère trois fractions :

1ère fraction : 27 g : tétraméthyl-2, 2, 6, 6 tétrahydropyrone-4,
Eb₁₇ = 72-76°.

2ème fraction : 70 g : phorone, Eb₁₇ = 76-82° (palier 81-82°).

3ème fraction : 29 g : semiphorone, $Eb_{17} = 82-100^{\circ}$ (palier 99°).

Semicarbazone - de la tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyrone-4 -

Après recristallisation dans l'alcool absolu, solide cristallisé blanc, $F(\text{inst.}) = 240^\circ$ (bloc Maquenne), $F = 225-227^\circ$ (tube capillaire scellé), $F = 216-217^\circ$ (tube capillaire non scellé).

Analyse $C_{10}H_{19}O_2N_3$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. % : 19,67.

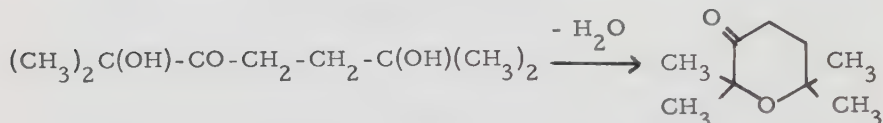
KOROBITSYNA et PIVNITSKII (88) donnent pour la semicarbazone de cette tétrahydropyrone, $F = 212^\circ$ et dans une publication ultérieure (87), $F = 220^\circ$ (décomposé).

Dinitrophénylhydrazone - Elle a été préparée selon le même mode opératoire que pour notre tétraméthyltétrahydropyrone. Après recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient un produit cristallisé jaune orangé, $F(\text{inst.}) = 169-170^\circ$ (bloc Maquenne).

Analyse $C_{15}H_{20}O_5N_4$: Calc. % : N 16,66 ; Tr. % : 16,42

Ce point de fusion est en accord avec celui donné par CONNOLLY (86), $F = 170-171^{\circ}$.

En conclusion, les constantes de la tétraméthyl-2,2,6,6 tétrahydropyrone-4 diffèrent de celles du produit cyclique isolé par hydratation du diméthyl-2,6 heptène-6 yne-3 ol-2 ; la tétrahydropyrone obtenue possède donc le groupement CO en position 3 et provient de la cyclodéshydratation du diméthyl-2,6 heptanediol-2,6 one-3 :



et non pas de l'hydratation cyclisante de la cétone diéthylénique qui pourrait se former par isomérisation de l'énynol initial.

Diméthyl-2,6 heptène-5 ol-2 one-3 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$.

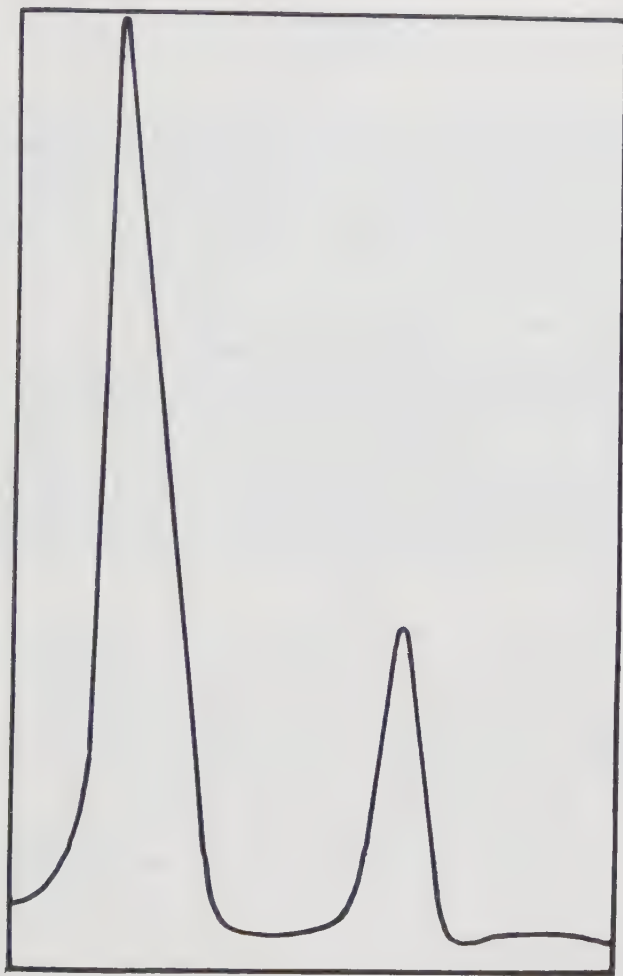


La deuxième fraction de la distillation des composés d'hydratation du diméthyl-2,6 heptène-6 yne-3 ol-2 constitue 55 % des produits soit un rendement de 30 % par rapport à l'alcool mis en jeu. Elle est principalement composée de ce céto.

Après hydrolyse de la semicarbazone, on obtient un liquide incolore, $\text{Eb}_{16} = 94^\circ$; $d_4^{25} = 0,937$; $n_D^{25} = 1,4512$; R. M. Calc. 44,83 ; Obs. 44,78.

Chromatographie en phase gazeuse - Chromatogramme (IX). (voir p.97)

Le liquide obtenu, après hydrolyse de la semicarbazone, a été chromatographié avec l'appareil à détecteur à ionisation de flamme. Le chromatogramme obtenu présente deux pics : celui de la diméthyl-2,6 heptène-5 ol-2 one-3 dans la proportion de 80 % et celui de la diméthyl-2,6 heptène-6 ol-2 one-3 dans la proportion de 20 %



Semicarbazone - Après recristallisation dans le benzène, $F(\text{inst.}) = 145^\circ$ (bain de mercure).

Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. % : 19,67.

Structure -

1) Ozonolyse - La double liaison a migré de γ en β de la fonction cétone, en effet, le dosage par ozonolyse des $=\text{CH}_2$ terminaux donne un test négatif au réactif de Grosse-Bohle.

2) Spectrographie infrarouge - Nous avons étudié le spectre (1a: diméthyl-2,6 heptène-5 ol-2 one-3.

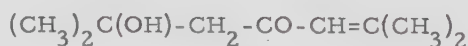
Les bandes caractéristiques du groupement $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ sont à 840 cm^{-1} f et 1620 cm^{-1} m ; la bande à 1620 cm^{-1} due à la vibration de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ - devrait être pour le groupement étudié entre 1675 et 1665 cm^{-1} , mais cette fréquence est abaissée par suite de la présence du groupement CO en β de la double liaison.

Le spectre étudié possède également à 885 cm^{-1} f et 1650 cm^{-1} f de très faibles bandes dues au groupement $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ par suite de la présence de la diméthyl-2, 6 heptène-6 ol-2 one-3 dans l'échantillon étudié. D'ailleurs, nous avons vu que la chromatographie en phase gazeuse de ce produit prouvait un mélange de deux composés isomères.

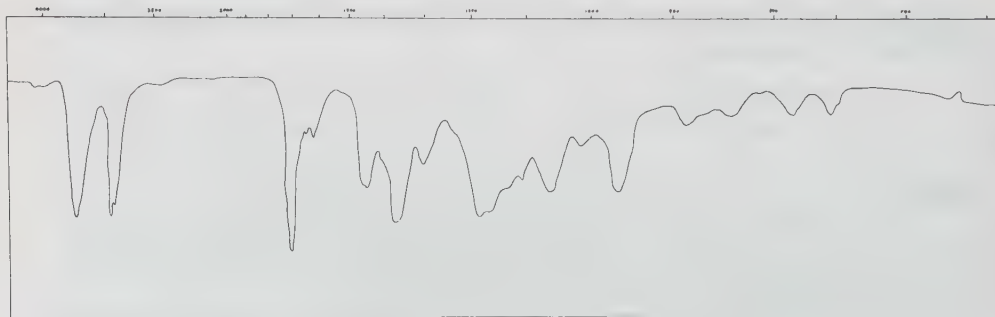
Enfin, la bande caractéristique de la fonction cétone est à 1710 cm^{-1} F et il n'y a aucune bande dans le domaine 1700 - 1660 cm^{-1} , ce qui prouve qu'il n'y a pas de double liaison en α du groupement CO . Ceci rejette donc les hypothèses suivantes :

- la possibilité d'une migration de la double liaison de β en α de la fonction cétone,

- la possibilité de formation d'un β -cétol. En effet, si nous considérons la formule de la semiphorone, isomère du cétol étudié :



nous voyons que le CO serait conjugué en α avec une double liaison.



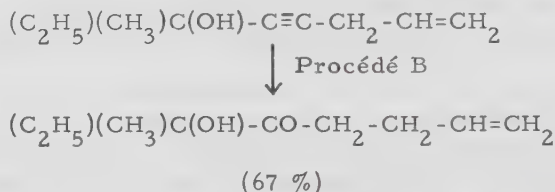
Gonclusion.

Le traitement du diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 par une solution aqueuse de sulfate mercurique donne préférentiellement la réaction d'hydratation de l'alcool ; l'isomérisation de Meyer-Schuster a lieu mais en proportion très faible ; elle représente 2,3 % du produit obtenu par traitement de l'alcool par une solution froide de sulfate mercurique, soit un rendement de 1,7 % par rapport à l'alcool mis en jeu.

Les produits d'hydratation directe de l'alcool sont de deux sortes : cyclique et linéaire ; en effet, la présence d'un substituant sur la double liaison terminale permet l'hydratation de celle-ci en même temps que celle de la triple liaison puis, dans les conditions expérimentales, il se produit, soit une semidéshydratation conduisant à un alcool α -cétonique γ -éthylénique, soit une cyclodéshydratation conduisant à une polyalcoyltétrahydro β -pyrone.

HYDRATATION DU METHYL-3 OCTENE-7 YNE-4 OL-3.

Dans ce cas , nous n'avons pas employé le mode opératoire A (hydratation à froid) car, par hydratation à chaud, nous n'avons obtenu qu'un seul produit pur en chromatographie en phase gazeuse, donc, dans ce cas, seule l'hydratation directe de l'alcool a lieu.



MODE OPERATOIRE B - On opère selon le mode opératoire général B (hydratation à chaud) sur 46 g (0,33 mole) de méthyl-3 octène-7 yne-4 ol-3.

Après traitements habituels, on obtient 35 g d'un liquide jaune bouillant à 95-98° sous 23 mm de mercure. Le rendement de l'hydratation est donc de 67 % par rapport à l'alcool mis en jeu.

Chromatographie en phase gazeuse du produit brut -Chromatogramme (X).

Nous n'obtenons qu'un seul pic qui est celui du produit linéaire d'hydratation de l'énynol.



Méthyl-3 octène-7 ol-3 one-4 $C_9H_{16}O_2$.



Après hydrolyse de la semicarbazone, on obtient un liquide incolore : $Eb_{13} = 83^\circ$; $d_4^{25} = 0,933$; $n_D^{25} = 1,4455$; R. M. Calc. 44, 83 ; Obs. 44, 31.

Analyse $C_9H_{16}O_2$: Calc. % : C 69,19 H 10,32
Tr. : 69,37 10,24.

Semicarbazone - Elle a été préparée en milieu neutre avec addition d'un peu d'alcool éthylique de façon à conserver deux couches. Après recristallisation dans le benzène, $F(inst.) = 100^\circ$ (bain de mercure).

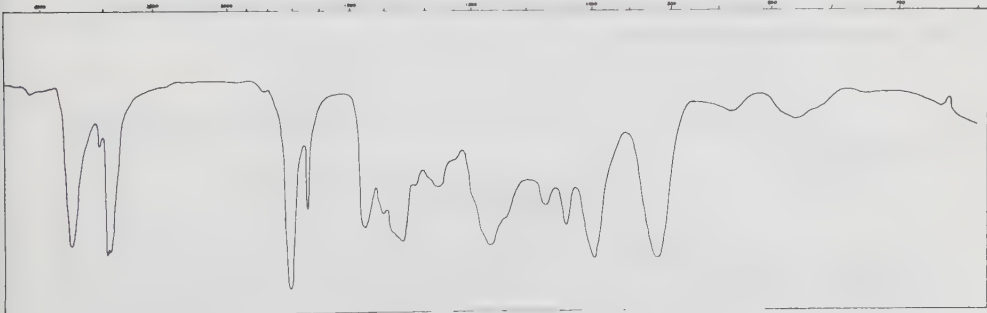
Analyse $C_{10}H_{19}N_3O_2$: Calc. % : N 19,71 ; Tr. % : 19,93.

Structure -

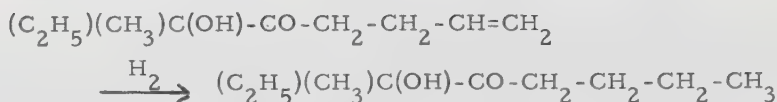
1) Ozonolyse : la double liaison terminale n'a pas migré, en effet le dosage par ozonolyse a donné HCHO 60 %.

2) Spectrographie infrarouge : le spectre de la méthyl-3 octène-7 ol-3 one-4 possède :

- les bandes caractéristiques du groupement $CH=CH_2$ à 3050 cm^{-1} m, 1820 cm^{-1} ff ; 1640 cm^{-1} F ; 995 cm^{-1} FF ; 915 cm^{-1} FF.
- la bande caractéristique du groupement CO à 1710 cm^{-1} FF.



Hydrogénation



15 g (0,09 mole) de méthyl-3 octène-7 ol-3 one-4, 3 g de nickel Raney sont placés dans 50 cm³ d'alcool éthylique. Volume d'hydrogène théorique : 2,1 l ; volume d'hydrogène absorbé : 2 l.

Après élimination du solvant, on obtient 8 g de méthyl-3 octanol-3 one-4 ; Rdt = 50 %.



Liquide incolore, Eb₂₀ = 86-87° ; d₄²⁵ = 0,918 ; n_D²⁵ = 1,4335 ; R.M. Calc. 45,30 ; Obs. 44,89.

Analyse C₉H₁₈O₂ : Calc. % : C 68,31 H 11,47
Tr. : 68,18 11,17.

Semicarbazone - Solide cristallisé blanc, recristallisable dans le benzène, F(inst.) = 126° (bain de mercure).

Analyse C₁₀H₂₁O₂N₃ : Calc. % : N 19,53 ; Tr. % : 19,60.

Essai de cyclisation - Nous avons essayé de cycliser ce cétole :

Pour cela, nous l'avons traité :

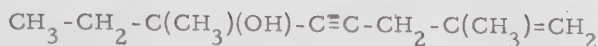
- par une solution bouillante d'acide sulfurique à 10 %,
- par une solution bouillante de sulfate mercurique dans les conditions habituelles,
- par distillation sur acide phosphorique,

Dans tous les cas, nous avons retrouvé l'α-cétole, mis en jeu, inchangé.

Conclusion.

Le traitement du méthyl-3 octène-7 yne-4 ol-3 par une solution aqueuse bouillante de sulfate mercurique ne donne que la réaction d'hydratation de l'alcool. Cette hydratation ne conduit à la formation que d'un seul produit linéaire. Notons que la double liaison terminale n'étant pas substituée, l'alcool α-cétonique δ-éthylénique ne se cyclise pas.

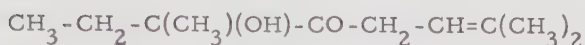
HYDRATATION DU DIMETHYL-3,7 OCTENE-7 YNE-4 OL-3



Procédé A

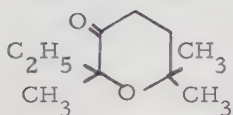


et

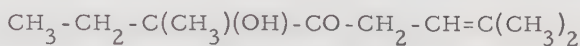


30 %

Procédé B



(20 %)



(35 %)

MODE OPERATOIRE A

On opère suivant le mode opératoire général A (hydratation à froid sur 50 g de diméthyl-3,7 octène-7 yne-4 ol-3 (0,33 mole). Le précipité ne disparaît pas même après 36 h d'agitation. On filtre sur filtre à plis et on épuise ce précipité par l'éther. Après traitements habituels, on obtient 18 g de liquide distillant entre 100 et 104° sous 17 mm de mercure ; Rdt = 30 %.

Diméthyl-3,7 octène-7 (et -6) ol-3 ones-4 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$.



Liquide incolore, $\text{Eb}_{17} = 100-104^\circ$; $n_D^{25} = 1,4540$;
 $d_4^{25} = 0,922$; R. M. Calc. 49,45 ; Obs. 49,78.

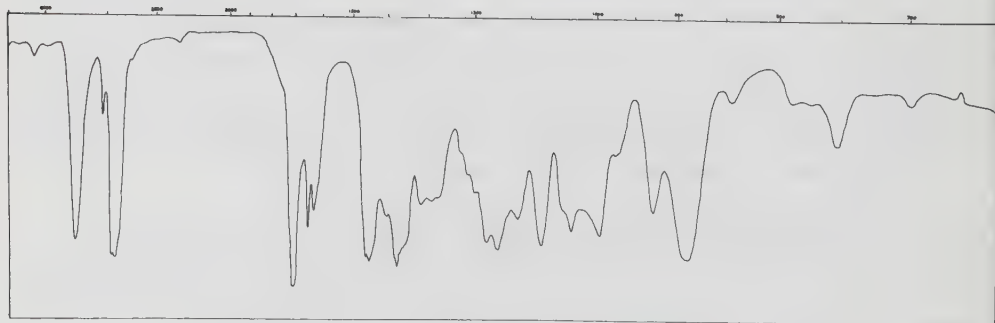
Analyse $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$: Calc. % : C 70,54 H 10,66
 Tr. : 70,93 10,68.

Spectrographie infrarouge

Le spectre étudié présente les bandes caractéristiques du groupement $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$ à 845 cm^{-1} f et 1630 cm^{-1} F (double liaison en β du groupement CO) et les bandes caractéristiques du groupement $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ à 890 FF et 1655 cm^{-1} F ; la présence de ces deux séries de bandes prouvant l'existence de deux isomères possédant l'un une double liaison terminale, l'autre une double liaison interne en β de la fonction cétone.

D'autre part, la bande caractéristique du groupement CO est à 1710 cm^{-1} FF et l'absence de bande dans le domaine $1700\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ prouve :

- 1) que la double liaison n'a pas migré de β en α de la fonction cétone,
- 2) que le cétol obtenu n'est pas un β -cétol,
- 3) qu'il n'y a pas eu formation de cétones diéthyléniques.



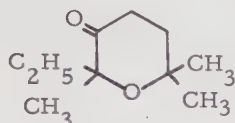
MODE OPERATOIRE B

On opère selon le mode opératoire général B (hydratation à chaud), sur 50 g (0,33 mole) de diméthyl-3,7 octène-7 yne-4 ol-3.

Après traitements habituels, on distille sous pression

réduite et on recueille deux fractions ; la première : $p = 12$ g, $Eb_{19} = 89-94^\circ$; la deuxième, $p = 20$ g, $Eb_{19} = 100-110^\circ$. Le rendement global de l'hydratation est donc de 56 % par rapport à l'alcool mis en jeu.

Triméthyl-2, 6, 6 éthyl-2 tétrahydropyrone-3 $C_{10}H_{18}O_2$.



La première fraction de la distillation des composés d'hydratation du diméthyl-3, 7 octène-7 yne-4 ol-3 constitue 37,5 % des produits, soit un rendement de 21 % par rapport à l'alcool mis en jeu.

Après hydrolyse de la semicarbazone, $Eb_{13} = 70^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,920$; $n_D^{25} = 1,4319$; R.M. Calc. 47,83 ; Obs. 47,85.

Analyse $C_{10}H_{18}O_2$: Calc. % : C 70,54 H 10,66
 Tr. : 70,39 10,78.

Semicarbazone - Elle a été préparée en milieu neutre et homogénéisée par l'alcool éthylique. Produit cristallisé blanc, recristallisable dans l'alcool à 33 %. F (inst.) = 188° (bloc Maquenne) ; $F = 181^\circ$ (tube capillaire).

Analyse $C_{11}H_{21}O_2N_3$: Calc. % : N 18,49 ; Tr. % : 18,22.

Dinitrophénylhydrazone - S'obtient sans chauffage à l'ébullition et après concentration sous vide de la liqueur alcoolique initiale.

Solide cristallisé orangé, recristallisable dans l'alcool à 50 %, $F = 85^\circ$ (bain de mercure) (tube capillaire).

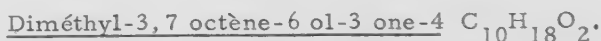
Analyse $C_{16}H_{22}O_5N_4$: Calc. % : N 16,00 ; Tr. % : 13,91.

Le pourcentage d'azote trouvé est très inférieur à la quantité théorique. Nous avons déjà observé ce fait dans le cas de la tétraméthyl-2, 2, 6, 6 tétrahydropyrone-3 (voir remarque en fin de chapitre, page 111).

Structure

1) C'est une tétrahydro β -pyrone ; nous verrons que nous obtenons également cette tétrahydropyrone par cyclisation directe de la diméthyl-3,7 octène-6 ol-3 one-4, ce qui prouve bien la position du groupement CO en position 3.

2) Spectrographie infrarouge - voir annexe en fin de chapitre page 109.



La deuxième fraction de la distillation des composés d'hydratation du diméthyl-3,7 octène-7 yne-4 ol-3 constitue 62,5 % des produits, soit un rendement de 35 % par rapport à l'alcool mis en jeu.

Après hydrolyse de sa semicarbazone, on obtient un liquide incolore, $Eb_{13} = 104^\circ$; $d_4^{25} = 0,927$; $n_D^{25} = 1,4535$; R.M. Calc. 49,45 ; Obs. 49,51.

Analyse $C_{10}H_{18}O_2$: Calc. % : C 70,54 ; H 10,66
Tr. ; 70,61 10,70.

Semicarbazone - Elle a été préparée en milieu neutre homogénéisé par l'alcool éthylique. Solide blanc cristallisé, recristallisable dans l'alcool à 25 %. F(inst.) = 145° (bain de mercure).

Analyse $C_{11}H_{21}O_2N_3$: Calc. % : N 18,49 ; Tr. % : 18,48.

Structure -

1) Ozonolyse : le dosage par ozonolyse a donné 0 % HCHO, la double liaison a migré de γ en β de la fonction cétone.

2) Spectrographie infrarouge :

Nous avons étudié le spectre de la diméthyl-3,7 octène-6 ol-3 one-4. Les bandes d'absorption caractéristiques du groupement $CH=C(CH_3)_2$ sont à 845 m et 1625 cm^{-1} m ; cette bande est déplacée vers les hautes longueurs d'onde par suite de la présence en β du groupement CO ; nous avons observé le même phénomène dans le cas du spectre de la diméthyl-2,6 heptène-5 ol-2 one-3.

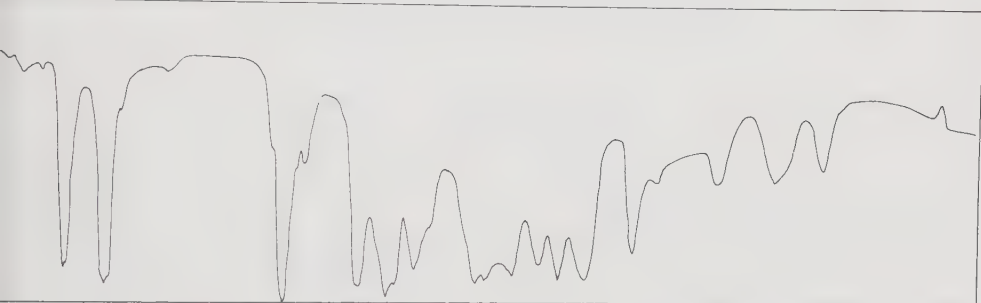
La bande caractéristique de la fonction cétone est à 1710 cm^{-1} FF, et il n'y a aucune bande entre 1700 et 1600 cm^{-1} , ce qui prouve qu'il n'y a pas de double liaison en α du groupement CO, donc :

a) qu'il n'y a pas eu migration de la double liaison de β en α de la fonction cétone,

b) que le cétole étudié n'est pas un β -cétole ; en effet, la formule suivante :



est à rejeter car, dans ce cas, la liaison éthylénique serait conjuguée à la fonction cétone.



Essai de cyclisation

Réactifs - Diméthyl-3, 7 octène-7 ol-3 one-4 : 11 g (0,06 mole)
Eau : 50 cm³
Sulfate mercurique : 3,6 g

Mode opératoire - Dans un ballon de 250 cm³, on place l'eau, l' α -cétole éthylénique et on agite de façon à produire une émulsion. On ajoute ensuite 3,6 g de sulfate mercurique par petites portions, la température étant maintenue autour de 80°. Durée totale du chauffage : 5 h 1/2.

On entraîne à la vapeur d'eau. L'hydrodistillat est saturé de sel, extrait à l'éther, la phase étherée est séchée sur sulfate de sodium. Après élimination du solvant, on obtient 6 g d'un mélange de composés bouillant entre 75 et 110° sous 18 mm.

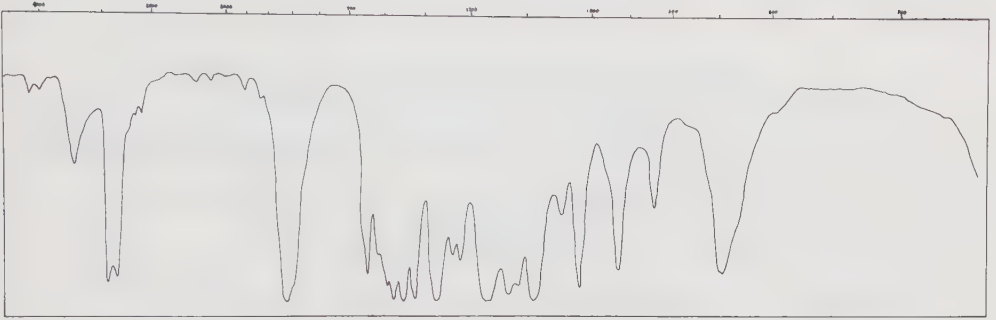
La fraction de tête (Eb₁₈ = 75-80°) donne une semicarbazone dont le point de fusion instantané au bloc Maquenne est de 188° (après recristallisation dans l'alcool éthylique à 33 %). Cette semicarbazone est identique à celle de la tétrahydropyrone isolée parmi les produits d'hydratation du diméthyl-3, 7 octène-7 yne-4 ol-3.

Conclusion

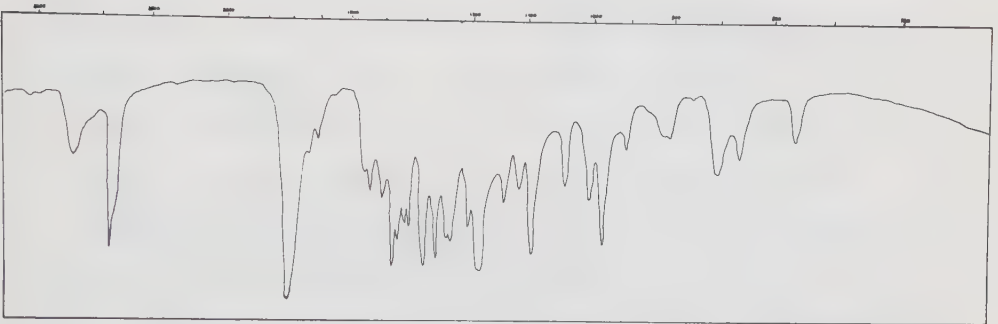
Le traitement du diméthyl-3,7 octène-7 yne-4 ol-3 par une solution aqueuse de sulfate mercurique ne donne que la réaction d'hydratation de l'alcool. Les produits hydratés sont de deux sortes : cyclique et linéaire. En effet, la double liaison terminale étant totalement substituée, s'hydrate simultanément à la triple liaison puis, dans les conditions opératoires, il se produit soit une semidéshydratation conduisant à un alcool α -cétonique γ -éthylénique, soit une cyclodéshydratation conduisant à une polyalcoyltétrahydro β -pyrone.

ANNEXE.

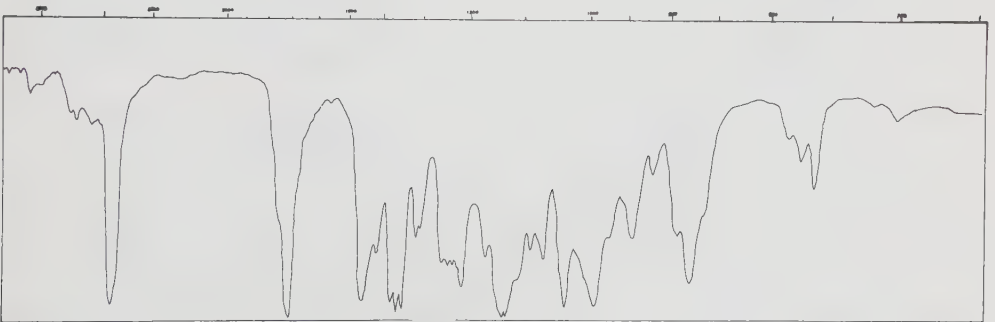
Spectrographie infrarouge.



Spectre (III).



Spectre (IV).



Spectre (V).

Nous avons comparé les spectres infrarouges des tétrahydropyrones suivantes : (Voir page précédente).

Tétrahydropyrone-4, publié par OLSEN et BREDOCH (66) (Spectre I),
Tétraméthyl-2, 2, 6, 6 tétrahydropyrone-4 : en solution dans CCl_4 ,
publié par WAEGELL et OURISSON (92) (Spectre II).

Diméthyl-2, 6 tétrahydropyrone-4 pur en film - (Spectre III).

Triméthyl-2, 2, 6 tétrahydropyrone-4 pur en film - (Spectre IV).

Triméthyl-2, 6, 6 éthyl-2 tétrahydropyrone-3 pur en film - (Spectre V).

Pour ces différents spectres, la bande d'absorption infrarouge du groupement CO est à :

1725 cm^{-1} (Spectre I), 1725 cm^{-1} (Spectre II), 1725 cm^{-1} (Spectre III), 1725 cm^{-1} (Spectre IV), 1710 cm^{-1} (Spectre V).

La fonction cétone des tétrahydro γ -pyrones absorbe à 1725 cm^{-1} , tandis que celle des tétrahydro β -pyrones absorbe à 1710 cm^{-1} ; nous avons déjà signalé que le CO des α -cétols absorbait également à 1710 cm^{-1} ; il est intéressant de remarquer que la tétrahydro β -pyrone isomère du précédent a une fréquence d'absorption identique.

Remarque - Les polyalcoyltétrahydro γ -pyrones donnent des dinitro-phénylhydrazones caractéristiques à points de fusion élevés tandis que les polyalcoyltétrahydro β -pyrones donnent des dérivés cristallisés non caractéristiques (85) à bas points de fusion.

Nous résumons dans le tableau suivant les points de fusion des dérivés cristallisés obtenus par action de la dinitrophénylhydrazine sur les polyalcoyltétrahydro γ - et β -pyrones.

TABLEAU V .

Polyalcoyltétrahydro γ -pyrone	Dinitro 2-4 phénylhydrazones normales	Références
Méthyl -2 tétrahydropyrone -4	140°	Produit étudié et (61)
Diméthyl -2,2 tétrahydropyrone -4	143° - 146°	(91)
Triméthyl -2,2,6 tétrahydropyrone -4	150°	Produit étudié
Tétraméthyl -2,2,6,6 tétrahydropyrone -4	171°	Produit étudié et (86)
Polyalcoyltétrahydro β -pyrone	Produit anormal obtenu par action de la Dinitro 2-4 phénylhydrazine	Références
Tétraméthyl -2,2,6,6 tétrahydropyrone -3	92° - 93°	Produit étudié
Triméthyl -2,6,6 éthyl -2 tétrahydropyrone -3	85°	Produit étudié
Diméthyl -2,6 diéthyl -2,6 tétrahydropyrone -3	89° - 90°	(87)

TABLEAU VI .
 $(R, R')C(OH)-C\equiv C-CH_2-C(R'')=CH_2$

R	R'	R''	% Isomérisation	% Hydratation	% Rdt Global
H	H	H	100	0	45
H	H	CH ₃	100	0	43
CH ₃	H	H	75	25	60
CH ₃	H	CH ₃	75	25	46
CH ₃	CH ₃	H	50	50	70
CH ₃	CH ₃	CH ₃	2	98	56
C ₂ H ₅	CH ₃	H	0	100	67
C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	0	100	56

Remarques

1° - L'étude du tableau ci-dessus montre :

- que le rendement global par rapport à l'alcool mis en jeu est plus fort lorsque le pourcentage d'hydratation directe augmente.

- que le rendement global est plus faible pour les composés dans lesquels R'' = CH₃.

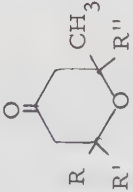
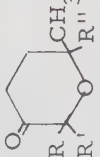
2° - Lorsque l'isomérisation n'a pas lieu, le précipité de dérivé mercurique ne disparaît pas par agitation à froid.

3° - Le mode opératoire employé est doux : en effet, le sulfate mercurique en milieu aqueux se décompose suivant la réaction :



Le sulfate basique formé étant insoluble dans l'eau, il n'agit que comme catalyseur et on opère en présence d'une faible concentration en acide sulfurique. (1,1 %).

TABLEAU VII.

	R	R'	R''	Eb	d_4^{25}	n_D^{25}	F.(1)	F.(2)	Rdt
(R,R')C(OH)-CO-(CH ₂) ₂ -C(R'')=CH ₂	CH ₃	CH ₃	H	86°/23	0,936	1,4412	110°		35 %
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	96°/15	0,930	1,4520	123°		60 %
	C ₂ H ₅	CH ₃	H	83°/13	0,933	1,4450	100°		67 %
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	100°/17	0,922	1,4540			32 %
(R,R')C(OH)-CO-CH ₂ -CH=C(CH ₃ ,R'')	CH ₃	CH ₃	CH ₃	94°/16	0,937	1,4512	145°		30 %
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	104°/13	0,927	1,4535	145°		35 %
	H	H	H	74°/29	1,023	1,4430	176°	140°	45 %
	H	H	CH ₃	72°/22	0,964	1,4500	167°		43 %
	CH ₃	H	H	52°/8	0,982	1,4400	181°		60 %
	CH ₃	H	CH ₃	70°/27	0,963	1,4412	202°	150°	25 %
	CH ₃	CH ₃	H	70°/27	0,963	1,4412	202°	150°	35 %
	CH ₃	CH ₃	CH ₃	68°/16	0,941	1,4421	199°	90°	19 %
	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	70°/13	0,920	1,4319	181°	85°	21 %

(1) Point de fusion de la semicarbazone

(2) Point de fusion de la dinitrophénylhydrazone

CONCLUSION .

Les alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques de formule :



ont été soumis à l'action des solutions aqueuses de sulfate mercurique sans addition d'acide sulfurique. La méthode employée est donc caractérisée par :

- l'emploi d'une solution modérément acide,
- la nature hétérogène de la masse réactionnelle, nos alcools étant très peu solubles dans l'eau,

Par ce mode opératoire, nous obtenons un mélange de produits parmi lesquels nous avons pu isoler quatre types de composés :

- des polyalcoyltétrahydropyrones (-3 ou -4),
- des glycols cétoniques
- des alcools α -cétoniques δ - ou γ -éthyléniques.
- des cétones diéthyléniques.

Ces composés étant obtenus suivant deux ensembles de réactions concurrentes : la réaction initiale de chacun de ces deux ensembles est :

- l'isomérisation dite de Meyer-Schuster,
- l'hydratation directe de l'alcool acétylénique.

Suivant la classe de l'alcool envisagé et la nature du substituant R'' existant sur la double liaison terminale, nous avons obtenu :

- soit l'isomérisation complète de l'alcool en cétone diéthylénique et hydratation cyclisante de celle-ci en polyalcoyltétrahydropyrone-4 (cas des alcools primaires),

- soit l'hydratation totale de l'alcool initial sans isomérisation intermédiaire (cas des alcools tertiaires dans lesquels $R = C_2H_5$, $R' = CH_3$). On obtient ainsi soit des α -cétols ($R'' = H$), soit un mélange d' α -cétols et de polyalcoyltétrahydropyrones-3 ($R'' = CH_3$),

- soit enfin, les deux processus d'isomérisation et d'hydratation simultanément, en proportion variable suivant l'alcool étudié,

(cas des alcools secondaires et des alcools tertiaires dans lesquels $R = R' = CH_3$). L'hydratation donne soit des α -cétols ($R'' = H$), soit un mélange d' α -cétols et de polyalcoyltétrahydropyrones-3 ($R'' = CH_3$). L'isomérisation est suivie, dans les conditions opératoires employées, d'une hydratation cyclisante de la cétone diéthylénique intermédiairement formée conduisant à la formation de polyalcoyltétrahydropyrones-4.

CHAPITRE IV

CHLORURES α -ACETYLENIQUES δ -ETHYLENIQUES

BIBLIOGRAPHIE .

Un atome d'halogène en α d'une triple liaison possède une très grande réactivité d'où l'intérêt qu'ont porté de nombreux chercheurs à la préparation de telles individualités chimiques.

Lorsque le composé de départ est un alcool α -acétylénique, un certain nombre d'agents de chloruration ont été proposés pour remplacer le groupement hydroxyle par un atome de chlore. Citons en particulier l'emploi :

1 - de trichlorure de phosphore (93, 94, 95, 96). Certains auteurs conseillent d'opérer dans ce cas en présence de pyridine (93).

2 - de chlorure de thionyle en présence de pyridine selon la méthode classique de DARZENS (97, 98, 99, 100, 101).

3 - de l'acide chlorhydrique : cet acide étant employé soit :

- gazeux à 0° (114)
- en solution concentrée à température ambiante (101, 102)
- en solution concentrée à 0° en présence de catalyseur :

le chlorure de calcium (103) ou un mélange de chlorure de cuivre (cuivreux ou cuivrique) et de chlorure d'ammonium (104, 105).

Signalons que PUDOVIK (101) utilisant les quatre méthodes suivantes pour chlorer le diméthyléthynylcarbinol :

- chlorure de thionyle à froid
- acide chlorhydrique sec à froid
- acide chlorhydrique concentré à chaud
- le mélange : acide chlorhydrique concentré, chlorure cuivrique et chlorure d'ammonium,

obtient les meilleurs rendements en chlorures acétyléniques par le dernier procédé.

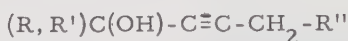
Réactions secondaires

Deux types de réactions secondaires peuvent intervenir

lors de la chloruration des alcools tertiaires α -acétyléniques, ce sont, soit des réactions d'isomérisation, soit une déchlorhydratation spontanée.

I - Isomérisation

a) Alcools tertiaires α -acétyléniques.



(R, R' et R'' étant des radicaux alcoyles).

Ces alcools, traités par le chlorure de thionyle ou le trichlorure de phosphore conduisent à un mélange du chlorure tertiaire α -acétylénique (106, 107).

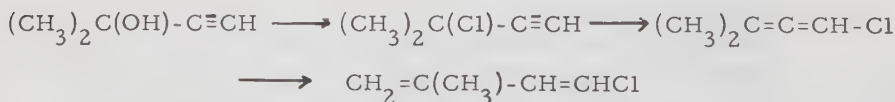


et de son isomère allénique :



b) Alcools tertiaires α -acétyléniques vrais.

Les dialcoyléthynylcarbinols, traités par un agent de chloruration quelconque ($SOCl_2$, PCl_3 ou HCl) ne donnent que très peu de chlorure tertiaire α -acétylénique ; celui-ci est isomérisé en dérivé allénique lui-même totalement isomérisé en dérivé érythrénique (105, 106) suivant le mécanisme :

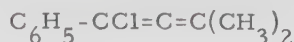


c) Alcools tertiaires α -acétyléniques disubstitués - dans lequel l'un des substituants est un radical phényle : c'est le cas du :

- phényl-1 méthyl-3 butyne-1 ol-3



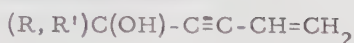
Cet alcool, traité par l'acide chlorhydrique concentré (102) donne un mélange de deux chlorures alléniques et érythréniques comme dans le cas des alcools α -acétyléniques vrais :



et

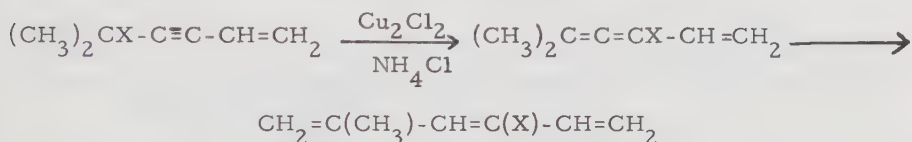


d) Alcools vinylacétyléniques



Ces alcools, traités par un agent de chloruration : HCl, PCl_3 ou $SOCl_2$ (99, 108, 109) ne conduisent qu'à la formation du chlorure α -acétylénique γ -éthylénique : aucune isomérisation n'a été signalée par les auteurs au cours de la préparation de ce type de chlorure.

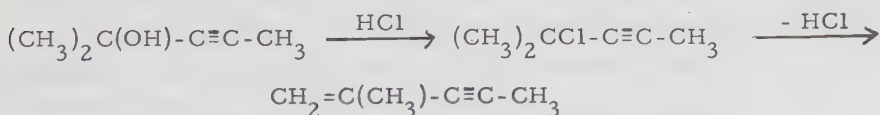
NAZAROV et coll., réalisent l'isomérisation classique acétylène-allène de ces chlorures en les agitant à la température ambiante en présence de chlorure cuivreux et de chlorure d'ammonium (99). Ces auteurs obtiennent, par cette méthode, deux chlorures isomères possédant trois liaisons éthyléniques :



A côté de cette réaction d'isomérisation, ils obtiennent des réactions secondaires, conduisant à la formation de dichlorures d'une part et d'hydrocarbures acétyléniques diéthyléniques, résultant de la déchlorhydratation du chlorure initial d'autre part.

II - Déchlorhydratation

Ces chlorures tertiaires formés peuvent se déchlorhydrater. Par exemple, le méthyl-4 pentyne-2 ol-4, traité par l'acide chlorhydrique concentré (110) donne, à côté du chlorure normal α -acétylénique, un peu d'hydrocarbure acétylénique éthylénique :



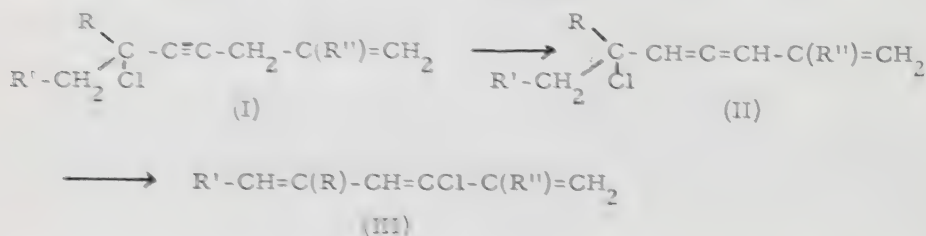
De même, les chlorures tertiaires du type :



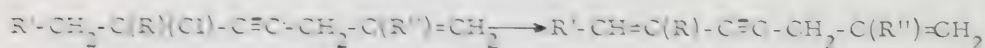
obtenus par traitement des alcools correspondants par l'acide chlorhydrique à basse température (100) se décomposent à la distillation et sont difficiles à conserver. Enfin, nous avons vu au paragraphe précédent que NAZAROV (99) signale que les chlorures α -acétyléniques γ -éthyléniques peuvent se déchlorhydrater en hydrocarbures acétyléniques diéthyléniques.

En conclusion, le traitement des alcools tertiaires α -acétyléniques δ -éthyléniques, par un agent de chloruration, doit conduire normalement au chlorure tertiaire α -acétylénique δ -éthylénique correspondant.

Cependant, nous pouvons craindre un certain nombre de réactions secondaires en particulier une isomérisation acétylène-allène conduisant à des chlorures triéniques (II) et (III) :



et surtout une déchlorhydratation spontanée du chlorure α -acétylénique δ -éthylénique formé, en hydrocarbure acétylénique diéthylénique :



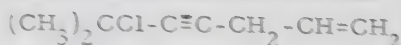
PARTIE EXPERIMENTALE

Mode opératoire général - Dans un ballon tétracol, muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant, d'une boule à brome et d'une gaine thermométrique, on verse 0,2 mole d'alcool α -acétylénique δ -éthylénique, 50 cm³ d'éther anhydre et on ajoute, goutte à goutte, 0,1 mole (soit la quantité théorique + 50 %) de trichlorure de phosphore, la température étant maintenue à 0°. Le mélange réactionnel est ensuite agité pendant 1 heure à 0°, puis pendant 2 heures à la température ambiante. Après ce temps, l'acide phosphoreux est décanté de la solution étherée.

La phase étherée est ensuite lavée par 10 cm³ d'une solution à 10 % de bicarbonate de sodium, puis par 10 cm³ d'eau, enfin séchée sur sulfate de sodium anhydre.

Le chlorure est distillé sous vide après départ du solvant.

Chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cl}$.



Réactifs - Méthyl-2 heptène-6 yne-3 ol-2 : 25 g (0,2 mole)
 Ether : 50 cm³
 Trichlorure de phosphore : 14 g (0,1 mole)

Après traitements habituels, on recueille en tête de distillation un peu de méthyl-2 heptadiène-1, 6 yne-3 provenant de la déchlorhydratation du chlorure (ou de la déshydratation de l'alcool initial par le trichlorure de phosphore), puis 15 g de chlorure bouillant entre 60 et 62° sous 17 mm. Rdt = 52 %

Liquide incolore, jaunissant rapidement, $Eb_{17} = 61^\circ$;
 $d_4^{25} = 0,914$; $n_D^{25} = 1,4630$; R.M. Calc. 41,54 ; Obs. 42,91 (exaltation = + 1,37).

Analyse $C_8H_{11}Cl$: Calc. % : Cl 24,87 ; Tr. % : 24,84.

Nous démontrerons la structure de ce chlorure par spectrographie infrarouge ; nous vérifierons par cette méthode que le chlorure obtenu possède bien une triple liaison en α de l'atome de chlore et une double liaison terminale et qu'il n'a pas subi d'isomérisation.

Chloro-2 diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 $C_9H_{13}Cl$.



Réactifs - Diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3 ol-2 : 27 g (0,2 mole)
 Ether anhydre : 50 cm³
 Trichlorure de phosphore : 14 g (0,1 mole)

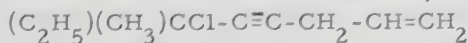
Après traitements habituels, on recueille en tête de distillation, un peu de diméthyl-2, 6 heptadiène-1, 6 yne-3 puis 12 g de chlorure bouillant à 64° sous 15 mm. Rdt = 37 %.

Liquide incolore, brunissant rapidement à l'air, $Eb_{15} = 64^\circ$,
 $d_4^{25} = 0,914$; $n_D^{25} = 1,4648$; R.M. Calc. 46,16 ; Obs. 47,30 (exaltation : + 1,14).

Analyse $C_9H_{13}Cl$: Calc. % : Cl 22,68 ; Tr. % : 22,98

Remarque - Le rendement assez faible obtenu est dû à la déchlorhydratation du chlorure lors de sa distillation.

Chloro-3 méthyl-3 octène-7 yne-4 $C_9H_{13}Cl$.



Réactifs - Méthyl-3 octène-7 yne-4 ol-3 : 27 g (0,2 mole)
 Ether anhydre : 50 cm³
 Trichlorure de phosphore : 14 g (0,1 mole)

Après traitements habituels, on obtient en tête de distillation, le méthyl-3 octadiène-2, 7 yne-4 puis le chlorure bouillant à 69°

sous 17 mm. Dans ce cas, nous n'avons pas pu établir de rendement par suite de la déchlorhydratation très importante du chlorure au cours de sa distillation.

Liquide incolore, brunissant très rapidement à l'air,
 $Eb_{17} = 69^{\circ}$; $d_4^{25} = 0,920$; $n_D^{25} = 1,4682$; R.M. Calc. 46,16 ;
 Obs. 47,29 (exaltation : + 1,13).

Analyse $C_9H_{13}Cl$: Calc. % : Cl 22,68 ; Tr. % : 22,57

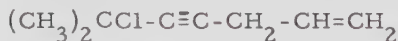
Chloro-3 diméthyl-3,7 octène-7 yne-4

Ce chlorure n'a pas été isolé par suite d'une décomposition explosive en fin de distillation.

Remarque - D'autres décompositions explosives ont été signalées lors de la distillation d'halogénures α -acétyléniques, signalons NAZAROV (99) et GUILLEMONAT et BERTRAND (111).

Analyse spectrale infrarouge (Voir spectre III, page 135).

Afin de montrer que les chlorures préparés possèdent une triple liaison en α de l'atome de chlore et une double liaison terminale, nous avons étudié le spectre infrarouge du chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3 :



Domaine $2260-2190\text{ cm}^{-1}$: 2250 cm^{-1} , cette bande caractérise la fonction acétylénique disubstituée. L'intensité de cette bande normalement faible pour les composés acétyléniques disubstitués est, dans le cas du spectre étudié, exaltée par la présence d'un atome de chlore en α .

Domaine : $1980-1930\text{ cm}^{-1}$: pas d'absorption, donc pas de système allénique $-C=C=C-$ (111).

Domaine : $1800-1840\text{ cm}^{-1}$: 1840 cm^{-1} ff : cette bande est l'harmonique de la vibration de C-H hors du plan, elle caractérise l'enchaînement $-CH=CH_2$.

Domaine $1650-1640\text{ cm}^{-1}$: 1650 cm^{-1} F : les bandes dans ce domaine caractérisent l'enchaînement $-CH=CH_2$; elles sont dues aux vibrations de C=C.

1255 cm^{-1} FF : cette bande forte caractérise le groupement $C\equiv C-\overset{\overset{|}{Cl}}{\underset{\underset{|}{}}{C}}$ (121).

Domaine $995-985\text{ cm}^{-1}$ FF : 990 cm^{-1} caractérise la double liaison terminale $CH=CH_2$; elle est due aux vibrations de C-H hors du plan.

Domaine $915-905\text{ cm}^{-1}$ FF : 912 cm^{-1} , caractérise également la double liaison terminale $\text{CH}=\text{CH}_2$; elle est due aux vibrations de CH hors du plan.

Domaine $750-700\text{ cm}^{-1}$ F : 738 cm^{-1} , cette bande est due à la vibration de $-\text{C}-\text{Cl}$.

Remarque - On note dans le domaine $1600-1740\text{ cm}^{-1}$ une bande à 1620 cm^{-1} f ; WOTIZ et coll. (112) étudiant des composés possédant un groupement propargylique avaient remarqué que le spectre d'absorption infrarouge de ces produits présentait très souvent une bande dans le domaine $1600-1740\text{ cm}^{-1}$. Cette bande à laquelle les auteurs ne purent assigner un mode spécifique de vibrations a été attribuée par ISSEI-IWAI et coll. (113) à la présence d'impuretés dans les échantillons étudiés.

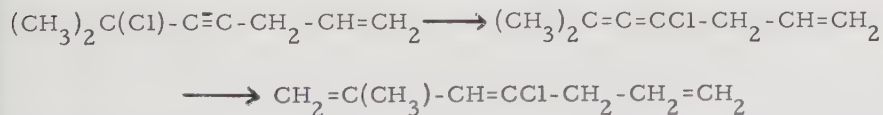
Dans le cas du chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3, nous pensons que le chlorure se déchlorhydratant spontanément, il peut exister dans l'échantillon étudié des traces de l'hydrocarbure acétylénique diéthylénique résultant de cette déchlorhydratation :



La bande à 1620 cm^{-1} serait due au groupement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2$ en α de la liaison acétylénique. On sait, en effet, qu'une triple liaison en α d'une double liaison déplace la bande caractéristique de vibration de $\text{C}=\text{C}$ vers les plus hautes longueurs d'onde.

Cette hypothèse est étayée par la présence à 900 cm^{-1} d'une bande qui pourrait être due aux vibrations de $\text{C}-\text{H}$ hors du plan dans l'enchaînement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ située en α de la triple liaison dans le diényne.

D'autre part, l'hypothèse de formation d'un chlorure triénique, suivant le schéma :



est à rejeter, en effet, le spectre du chlorure triénique formé posséderait trois bandes dans le domaine $1650 - 1600\text{ cm}^{-1}$ et non deux seulement.

TABLEAU VIII.



R	R'	R''	Eb	d_4^{25}	n_D^{25}	Exaltation
CH ₃	CH ₃	H	Eb ₁₇ = 61°	0,914	1,4630	+ 1,37
CH ₃	CH ₃	CH ₃	Eb ₁₅ = 64°	0,914	1,4648	+ 1,14
C ₂ H ₅	CH ₃	H	Eb ₁₇ = 69°	0,920	1,4682	+ 1,13

Conclusion.

L'action du trichlorure de phosphore sur les alcools α-acétyléniques δ-éthyléniques conduit, par le mode opératoire employé, aux chlorures α-acétyléniques δ-éthyléniques correspondants, sans isomérisation allénique. Le comportement de ces chlorures est donc à rapprocher de celui des chlorures vinylacétyléniques qui eux aussi, ne subissent pas l'isomérisation acétylène-allène lors de leur préparation à partir des alcools correspondants.

Cependant, les chlorures α-acétyléniques δ-éthyléniques sont fragiles et se déchlorhydratent spontanément.

CHAPITRE V

HYDROCARBURES ACETYLENIQUES β -ETHYLENIQUES

BIBLIOGRAPHIE.

Les dérivés acétyléniques α -halogénés constituent certainement, à l'heure actuelle, le meilleur point de départ pour la synthèse des hydrocarbures acétyléniques.

La méthode consiste à opérer une réaction d'échange entre un organomagnésien et un dérivé acétylénique α -halogéné.

CAMPBELL et EBY (114) par exemple, font réagir des chlorures α -acétyléniques disubstitués à 80° avec le bromure d'alcoylmagnésium, suivant le schéma :

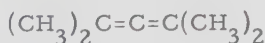


Cette méthode est en défaut avec les chlorures α -acétyléniques vrais (121).

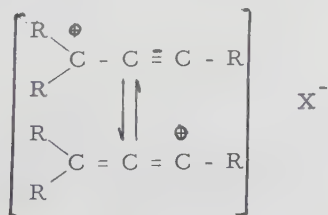
Au cours de la réaction, il peut se produire une transposition propargylique partielle qui conduit à un mélange de carbures alléniques et acétyléniques. A.I. ZAKHAROVA (115), la première semble-t-il, à avoir utilisé cette méthode a montré que le traitement du bromure de méthylmagnésium par le chloro-2 méthyl-2 pentyne-3 :



fournissait un mélange de carbures contenant entre autres 50 % de tétraméthylallène :



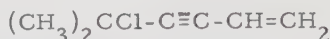
D'après cet auteur, l'obtention d'un hydrocarbure allénique serait dû à la formation d'un ion carbonium intermédiaire, pouvant exister sous deux formes :



D'autres publications du même auteur sont venues par la suite confirmer ce résultat (116, 117).

Certains chercheurs ont d'ailleurs mis en application cette isomérisation en vue de préparer des hydrocarbures alléniques : citons GAUDEMAR (118) qui oppose le bromure de propargyle à divers organomagnésiens pour préparer les carbures alléniques aliphatiques et aromatiques correspondants et WOTIZ et coll. (119) qui utilisent cette méthode pour préparer le n-butyl-1 éthyl-1 allène.

Enfin, PUDOVIK (101) faisant réagir des chlorures vinyl-acétyléniques du type :



avec le bromure d'éthylmagnésium et le bromure de phénylmagnésium obtient des hydrocarbures qu'il suppose être un mélange d'isomères alléniques et acétyléniques.

Pour notre part, nous avons traité les chlorures tertiaires ényaniques précédemment obtenus :



(dans les cas où $\text{R} = \text{R}' = \text{CH}_3$, $\text{R}'' = \text{H}$ et $\text{R} = \text{R}' = \text{R}'' = \text{CH}_3$).

c'est-à-dire les :

chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3

chloro-2 diméthyl-2, 6 heptène-6 yne-3

par les iodures de méthyl- et d'éthylmagnésium et nous avons obtenu les hydrocarbures acétyléniques β -éthyléniques du type :



La spectrographie infrarouge montre que ces composés répondent à la constitution ci-dessus et que la transposition acétylénique - allénique qui donnerait :



ne se produit que très faiblement ou pas du tout.

PARTIE EXPERIMENTALE.

Mode opératoire général - Dans un ballon tricol de 500 cm³, muni d'un agitateur central, d'une boule à brome et d'un réfrigérant, on place 6,7 g (0,27 at.g) de copeaux de magnésium et 5 cm³ du mélange à parties égales d'éther anhydre et d'iodure d'alcoyle (soit 0,27 mole d'halogénure) dans 20 cm³ d'éther. Dans le cas de l'iodure de méthyle, la réaction démarre immédiatement, tandis que dans le cas de l'iodure d'éthyle, il faut chauffer légèrement. On ajoute alors 100 cm³ d'éther anhydre puis, goutte à goutte, le mélange éther anhydre - iodure d'alcoyle, de façon à maintenir un léger reflux. On termine la réaction par un chauffage à reflux jusqu'à disparition totale du magnésium (la durée du chauffage est de 1/2 heure).

On ajoute ensuite goutte à goutte, à la température ordinaire, 0,25 mole de chlorure α -acétylénique δ -éthylénique dissous dans son poids d'éther anhydre (soit 70 cm³), et on termine la réaction par un chauffage de 4 à 5 h à reflux.

Le mélange réactionnel est refroidi, puis hydrolysé par 300 g de glace additionnés de 5 cm³ d'acide sulfurique commercial. La phase aqueuse est extraite à l'éther, les phases éthérées sont lavées à l'eau, séchées sur sulfate de sodium anhydre. Le produit est distillé après élimination du solvant.

Diméthyl-2,2 heptène-6 yne-3 C₉H₁₄.



<u>Réactifs</u> - Chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3	: 36 g (0,25 mole)
Iodure de méthyle	: 38,5 g (0,27 mole)
Magnésium	: 6,5 g (0,27 mole)
Ether anhydre	: 190 cm ³

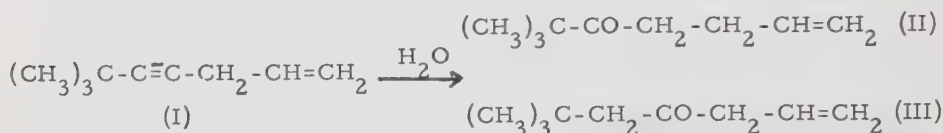
Après traitements habituels, on obtient 17 g de produit incolore, Rdt = 55 %.

Liquide, Eb₁₈ = 31-32° ; Eb₇₅₀ = 125-126° ; d₄²⁵ = 0,777 ;
n_D²⁵ = 1,4590 ; R.M. Calc. 41,29° ; Obs. 42,91

Analyse C₉H₁₄ : Calc. %: C 88,45 H 11,55
Tr. : 88,53 11,54.

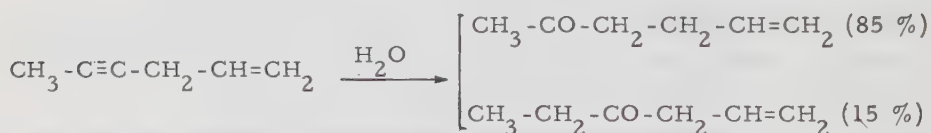
Structure -

1) Pour confirmer la structure de cet hydrocarbure, nous avons hydraté la triple liaison. Théoriquement, nous pouvons obtenir un mélange de deux cétones :



la diméthyl-2,2 heptène-6 one-3 (II) ou la diméthyl-2,2 heptène-6 one-4 (III).

Cependant, on sait que le radical tertibutyle exerce un effet + I suffisant pour entraîner une faible prédominance de la fixation de l'ion hydroxyle en α de ce radical (48) ; par exemple, le diméthyl-2,2 heptyne-3 conduit, par hydratation, à un mélange des deux cétones avec un rendement de 65 % en butyltertibutylcétone (48) ; de plus, le groupement allyle exerce une action inverse, exemple (49) :



Nous pouvons donc penser que, par hydratation du diméthyl-2,2 heptène-6 yne-3 (I), nous avons prédominance de la diméthyl-2,2 heptène-6 one-3 (II). Effectivement, c'est la seule cétone que nous avons pu isoler par hydratation de l'ényne (I).

Mode opératoire - Dans un ballon de 500 cm³, on place : 100 cm³ d'eau, 30 cm³ d'alcool éthylique et 6 g de sulfate mercurique. On ajoute ensuite, goutte à goutte, sous agitation, 12 g (1/10 mole) de diméthyl-2,2 heptène-6 yne-3, puis on chauffe pendant 1 heure à 90°. La masse réactionnelle est ensuite entraînée à la vapeur d'eau.

L'hydrodistillat est saturé de sel, extrait à l'éther. Les phases étherées sont séchées sur sulfate de sodium.

Après élimination du solvant, on obtient 5 g de diméthyl-2,2 heptène-6 one-3 bouillant à 61° sous 16 mm. Rdt = 37 %.

Semicarbazone - Après recristallisation dans l'alcool à 50 %, on obtient, F = 135° (bain de mercure).

Analyse C₁₀H₁₉N₃O : Calc. % : N 21,31 ; Tr. % : 20,96.

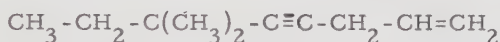
Bibliographie - Les constantes sont en accord avec celles données par

LAGIER (120) pour le point de fusion de la semicarbazone de la diméthyl-2,2 heptène-6 one-3, F = 136° (bain de mercure) après recristallisation dans l'alcool à 50 %.

Conclusion: L'hydrocarbure obtenu par réaction d'un organomagnésien et d'un chlorure α -acétylénique δ -éthylénique possède une triple liaison qui peut être hydratée, l'ion hydroxyle se fixant préférentiellement en α du groupement tertiobutyle.

2) La structure de cet hydrocarbure sera également étudiée par spectrographie infrarouge ; nous montrerons qu'il possède bien une triple liaison et une double liaison terminale et qu'il n'a pas subi d'isomérisation acétylène-allène.

Diméthyl-3,3 octène-7 yne-4 $C_{10}H_{16}$.



Réactifs - Chloro-2 méthyl-2 heptène-6 yne-3 : 26 g (0,18 mole)
 Iodure d'éthyle : 31,2 g (0,2 mole)
 Magnésium : 4,8 g (0,2 at. g).
 Ether anhydre : 160 cm³

Après traitements habituels, on obtient 11 g de produit incolore ; Rdt (par rapport au chlorure) = 45 %.

Liquide, Eb₇₅₂ = 134-135° ; $d_4^{25} = 0,800$; $n_D^{25} = 1,4532$;

R. M. Calc. 45,89 ; Obs. 45,90.

Analyse $C_{10}H_{16}$: Calc. % : C 88,16 H 11,84
 Tr. : 88,25 11,58.

Triméthyl-2,2,6 heptène-6 yne-3 $C_{10}H_{16}$.



Réactifs - Chloro-2 diméthyl-2,6 heptène-6 yne-3 : 26 g (0,18 mole)
 Iodure de méthyle : 28,4 g (0,2 mole)
 Magnésium : 4,8 g (0,2 at. g)
 Ether anhydre : 160 cm³

Après traitements habituels, on obtient 10 g de produit incolore ; Rdt (par rapport au chlorure) = 41 %.

Liquide, Eb₇₃₅ = 132° ; $d_4^{25} = 0,790$; $n_D^{25} = 1,4620$;

R. M. Calc. 45, 89 ; Obs. 47, 16.

Analyse $C_{10}H_{16}$: Calc. % : C 88,16 H 11,84
Tr. : 88,27 11,60.

Structure .

La structure de ce composé sera étudiée par spectrographie infrarouge ; nous démontrerons qu'il possède une triple liaison et une double liaison terminale.

Analyse spectrale infrarouge (voir spectres page suivante).

Afin de montrer que les hydrocarbures préparés possèdent une liaison acétylénique et une double liaison terminale, nous avons étudié les spectres des :

diméthyl-2, 2 heptène-6 yne-3 (Spectre I)

triméthyl-2, 2, 6 heptène-6 yne-3 (Spectre II).

Domaine 2260 - 2190 cm^{-1}

2220 cm^{-1} ff (Spectre I)

2225 cm^{-1} ff (Spectre II) : les bandes dans ce domaine caractérisent la fonction acétylénique disubstituée ; leur intensité est ff, ce qui est normal pour des dérivés acétyléniques disubstitués.

Domaine 1980 - 1930 cm^{-1}

1970 cm^{-1} ff (Spectre I)

Spectre II : pas de bande.

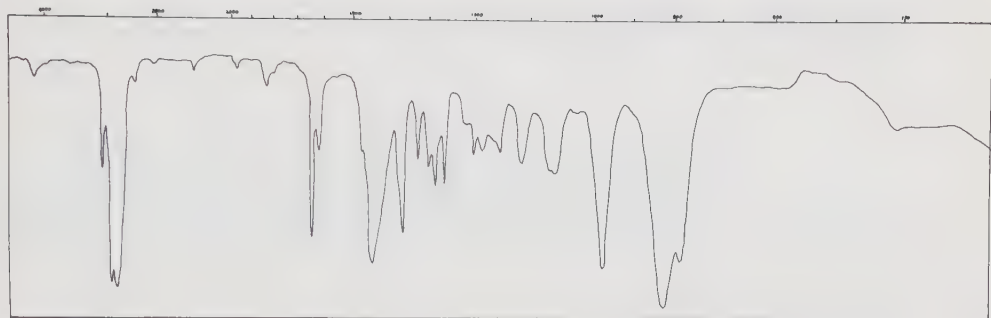
C'est le domaine des vibrations alléniques. Les bandes de cette région dues à l'enchaînement $C=C=C$ sont très fortes (111). Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'hydrocarbure allénique dans (II) et qu'il en existe seulement des traces dans (I).

Domaine 1835 - 1790 cm^{-1}

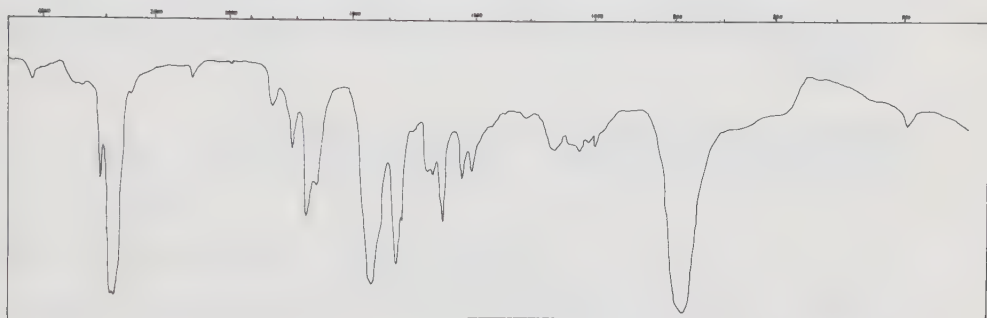
1830 cm^{-1} f (Spectre I)

1790 cm^{-1} f (Spectre II)

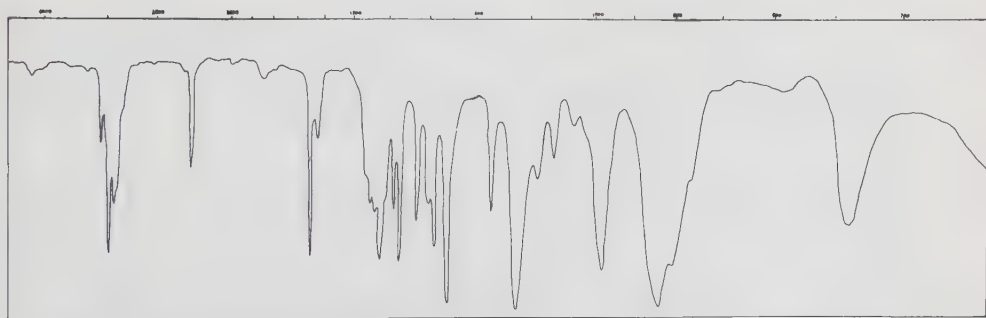
Ces bandes sont les harmoniques de la vibration de C-H dans l'enchaînement $(R_1, R_2)C=CH_2$. Nous remarquons que la présence d'un substituant sur la double liaison (Spectre II) déplace la bande vers les plus fortes longueurs d'onde.



Spectre (I).



Spectre (II).



Spectre (III).

Domaine 1660 - 1640 cm^{-1}

1647 cm^{-1} F (Spectre I)

1660 cm^{-1} F (Spectre II)

Les bandes dans ce domaine caractérisent la double liaison terminale ; elles sont dues aux vibrations de $\text{C}=\text{C}$. La présence d'un substituant sur la double liaison (Spectre II) déplace la bande vers les plus faibles longueurs d'onde.

Domaine 995 - 985 cm^{-1}

990 cm^{-1} FF (Spectre I)

Spectre II : pas de bande.

Cette bande caractérise la double liaison terminale $\text{CH}=\text{CH}_2$; elle est absente du spectre II qui possède un substituant sur cette double liaison.

Domaine 915 - 905 cm^{-1}

915 cm^{-1} FF (Spectre I)

Spectre II : pas de bande.

Cette bande caractérise la double liaison terminale $\text{CH}=\text{CH}_2$; elle est donc absente du spectre II.

Domaine 895 - 885 cm^{-1}

895 cm^{-1} FF (Spectre I)

890 cm^{-1} FF (Spectre II)

Cette bande caractérise l'enchaînement $\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

Cette bande devrait être absente du spectre I ; nous verrons en remarque qu'elle est due à une impureté de l'échantillon.

Remarque - Comme dans le cas des chlorures, on note la présence d'une bande anormale à 1620 cm^{-1} m (Spectre I), 1620 cm^{-1} m (Spectre II).

Nous avons vu que nous pouvions attribuer cette bande à la présence de trace de l'hydrocarbure acétylénique diéthylénique provenant de la déchlorhydratation du chlorure. Or, il est vraisemblable que des traces de cet hydrocarbure se retrouvent dans les échantillons des énynes étudiés ; en effet, lors de l'addition du chlorure à l'iodure d'alcoylmagnésium, il peut se produire une légère déchlorhydratation et l'hydrocarbure ainsi formé peut se retrouver dans les produits finaux

de la réaction ; les deux sortes d'hydrocarbures ne peuvent être séparés par distillation par suite de la similitude de leur point d'ébullition.

Exemple :

Diméthyl-2, 2 heptène-6 yne-3 : Eb₁₈ = 31°

Méthyl-2 heptadiène-1, 6 yne-3 : Eb₁₅ = 31°

d'où l'existence de traces de :

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (I') dans le spectre I

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (II') dans le spectre II

Le groupement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$ de ces hydrocarbures donnerait bien une bande d'absorption à 1260 cm^{-1} . Cette bande caractérisant la double liaison terminale est déplacée vers les plus fortes longueurs d'onde par suite de la présence d'une triple liaison en α .

L'hypothèse précédente est étayée par la présence dans le Spectre I, d'une bande à 895 cm^{-1} , caractérisant l'enchaînement $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$.

TABLEAU IX.



R	R'	R''	R'''	Eb	Rdt	d_4^{25}	n_D^{25}
CH_3	CH_3	CH_3	H	$\text{Eb}_{750}=125^\circ$	55 %	0,777	1,4590
C_2H_5	CH_3	CH_3	H	$\text{Eb}_{750}=134^\circ$	45 %	0,800	1,4532
CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$\text{Eb}_{750}=132^\circ$	41 %	0,790	1,4620

Conclusion

Les chlorures tertiaires α -acétyléniques δ -éthyléniques réagissent avec les organomagnésiens mixtes pour donner naissance à des hydrocarbures acétyléniques β -éthyléniques. Contrairement à ce qu'il a été souvent signalé dans la littérature, nous n'obtenons pas, à côté des hydrocarbures attendus, des hydrocarbures alléniques éthyléniques ; ces hydrocarbures peuvent cependant exister à l'état de traces ou, par suite de leur fragilité, se trouver dans les sous-produits de la réaction.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours de ce travail, nous avons étudié la préparation et certaines propriétés chimiques des alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques répondant à la formule générale suivante :



Ces alcools ont été préparés par condensation du dérivé cuivreux d'un alcool α -acétylénique vrai sur un halogénure allylique. Les rendements variables obtenus ne dépendent que de la vitesse de formation de l'acétylure cuivreux.

Cette méthode étant de mise en oeuvre aisée, nous avons essayé de la généraliser en employant des halogénures non allyliques ; dans tous les cas, nous nous sommes heurtés à un échec. Par contre, si nous remplaçons l'alcool α -acétylénique vrai par un alcool β -acétylénique vrai, nous obtenons aisément, par condensation avec un halogénure allylique, l'alcool β -acétylénique ξ -éthylénique correspondant.

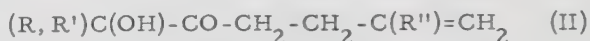
Les alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques sont des composés qui jouissent de propriétés particulières : la présence d'une fonction alcool en α de la triple liaison permet la réduction de celle-ci par l'aluminohydride de lithium. La liaison éthylénique formée est, comme nous l'avons montré, en configuration trans. Nous avons, par cette méthode, préparé six alcools α , δ -diéthyléniques.

Nous avons étudié l'hydratation de la triple liaison en soumettant ces alcools à l'action d'une solution aqueuse de sulfate mercurique bouillante.

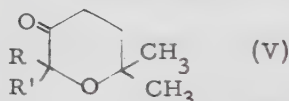
Nous avons montré que l'hydratation est concurrencée par une réaction d'isomérisation - isomérisation dite de Meyer-Schuster -. Suivant la classe de l'alcool envisagé, les deux réactions se produisent en proportions variables. L'isomérisation est totale pour les alcools primaires, prépondérante pour les secondaires et, ne devient nulle,

que pour les alcools tertiaires les plus condensés en carbone ($R = C_2H_5$, $R' = CH_3$).

L'hydratation directe conduit aux alcools α -cétoniques δ -éthyléniques :

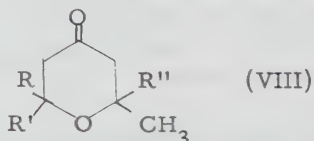
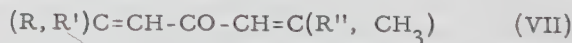
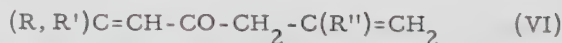


Nous avons isolé et décrit quatre de ces cétoles. Dans le cas où $R'' = CH_3$, la double liaison terminale peut s'hydrater ; il se forme alors un glycol cétonique (III) qui, dans les conditions opératoires, peut se déshydrater en alcool α -cétonique γ -éthylénique (IV) ou se cyclodéshydrater pour donner naissance à une polyalcoyltétrahydropyrones-3 (V) :



On peut également passer de (II) et de (III) à (V) par cyclisation directe. Nous avons isolé et décrit deux alcools α -cétoniques γ -éthyléniques et deux polyalcoyltétrahydropyrones-3.

L'isomérisation de Meyer-Schuster transforme les alcools de départ en cétones α, β' -diéthyléniques (VI) qui peuvent s'isomériser en cétones α, α' -diéthyléniques (VII). Les deux cétones (VI) et (VII), dans les conditions opératoires utilisées, se cyclohydratent en polyalcoyltétrahydropyrones-4 (VIII).



Nous avons isolé et décrit quatre polyalcoyltétrahydropyrones-4 (VIII). La présence des cétones diéthyléniques (VI) et (VII), intermédiairement formées, a été caractérisée soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par leur produit d'hydrogénation, soit par leur semicarbazone.

Enfin, les alcools tertiaires α -acétyléniques δ -éthyléniques peuvent servir de matières premières pour la préparation de chlorures α -acétyléniques δ -éthyléniques. Ces chlorures réagissent à leur tour avec les organomagnésiens mixtes pour donner naissance à des hydrocarbures acétyléniques β -éthyléniques. L'étude spectrale infrarouge des chlorures ainsi que celle des hydrocarbures nous a permis de montrer l'absence de systèmes allénique et érythrénique. La méthode utilisée et la nature des molécules mises en oeuvre permettent la conservation de la liaison acétylénique, sans déplacement des doubles liaisons.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE ·

- (1) J. COLONGE et R. FALCOTET, C.R.Acad.Sci., 1956, 242, 1484.
- (2) J. COLONGE et R. FALCOTET, Bull.Soc.chim., 1957, p.1166.
- (3) BAYER, D.B.P., 775.723 (Mai 1955).
- (4) BAYER, D.B.P., 1.045.389 (Mars 1957).
- (5) P. KURTZ, Ann.Chem., 1962, 658, 6.
- (6) A. GUILLEMONAT et M. BERTRAND, C.R.Acad.Sci., 1958, 247, 824.
- (7) J.M. CONIA, Bull.Soc.chim., 1955, p.1449.
- (8) L.F. HATCH et R.R. ESTES, J.amer.chem.Soc., 1945, 67, 1730.
- (9) R. PAUL et S.TCHELITCHEFF, Bull.Soc.chim., 1953, p.419.
- (10) B.F. 653.338 ; Chem.Zbl., 1929, I, 3141.
- (11) P. WINSTEIN, W.G. YOUNG, J.amer.chem.Soc., 1936, 58, 105.
- (12) M. BOUIS, Ann.Chim., 1928, 9, 406.
- (13) M. LESPIEAU, C.R.Acad.Sci., 1911, 152, 880.
- (14) E.P. KOHLER, J.amer.chem.Soc., 1916, 38, 525.
- (15) W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, C.R.Acad.Sci., 1955, 241, 1055.
- (16) M. GAUDEMAR, Ann.Chim., 1956, 1, 194.
- (17) R. JACQUIER et R. ZAGDOUN, Bull.Soc.chim., 1952, (5), 19, 698.
- (18) V. BOEKELHEIDE et C.E. LARRABEE, J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 1245.
- (19) E.B. BATES, E.R.H. JONES et M.C. WHITING,, J.chem.Soc., 1954, p.1854.
- (20) W. OROSHNIK, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 4048.
- (21) J. ATTENBURROW et A.F.B. CAMERON, J.chem.Soc., 1952, p.1094.
- (22) W. OROSHNIK et A.D. MEBANE, J.amer.chem.Soc., 1954, 76, 5719.

- (23) F.A. HOCHSTEIN et W.G. BROWN, J. amer. chem. Soc., 1948, 70, 3484.
- (24) J.L.H. ALLAN, G.D. MEAKINS et M. C. WHITING, J. chem. Soc., 1955, p. 1874.
- (25) M. MIOQUE et N. GUYEN, Ann. Chim., 1963, p. 158.
- (26) I.M. HEILBRON, E. R.H. JONES, P. SMITH, B. C. L. WEEDON, J. chem. Soc., 1946, p. 54.
- (27) I. N. NAZAROV, T. B. NAGIBINA et I. I. ZARETSKAYA, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., Otdel. Khim. Nauk., 1940, p. 447.
- (28) A. N. ELIZAROVA et I. N. NAZAROV, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., 1940, p. 223. Chem. Abstr., 1942, 36, 746.
- (29) K. MEYER et SCHUSTER, Ber., 1922, 55, 819.
- (30) A. WILLEMART, Bull. Soc. chim., 1935, 2, 867. C. R. Acad. Sci., 1929, 188, 1172.
- (31) I. N. NAZAROV et I. I. ZARETSKAYA, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1942, p. 200.
- (32) I. N. NAZAROV et T. B. TORGOV, Bull. Acad. Sci. U. R. S. S., 1943, p. 50. Chem. Abstr., 1944, 38, 1739.
- (33) I. N. NAZAROV et T. B. NAGIBINA, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1947, p. 647.
- (34) I. N. NAZAROV et L. N. IVANOVA, Zh. Obshch. Khim., 1956, 26, 186.
- (35) I. N. NAZAROV et S. S. BAKHUMTSKAYA, Zh. Obshch. Khim., (J. gen. Chem. U. R. S. S.), 1950, 20, 2179. Chem. Abstr., 1951, 45, 7062.
- (36) H. DISSELNKOTTER, K. POLL et P. KURTZ (Bayer) D. B. P., 1.010.530
- (37) W. W. MYDDLETON, A. W. BARRETT et J. H. SEAGER, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 4405.
- (38) W. W. MYDDLETON, A. W. BARRETT et R. G. BERCHEM, J. amer. chem. Soc., 1927, 49, 2258 et 2264.
- (39) TETRAHEDRON LETTERS, 1963, N° 10, p. 651.
- (40) G. F. HENNION, R. R. VOGT, et J. A. NEWLAND, J. org. Chem., 1936, 1, 159.
- (41) L. RUZICKA, H. W. GOLDBERG, F. HUNZIKER, Helv. chim. Acta, 1939, 22, 707.
- (42) H. B. KAGAN, A. MAQUET, J. JACQUES, Bull. Soc. chim., 1960, p. 1079.

- (43) R.H. FRIEMAN, E.R. KENNEDY, H.J. LUCAS,
J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 722.
- (44) K. BOWDEN, E.A. BRAUDE, E.R. H. JONES,
J. chem. Soc., 1946, p. 945.
- (45) K. BOWDEN, E.A. BRAUDE, E.R.H. JONES, et B. C. L. WEEDON,
J. chem. Soc., 1946, p. 45.
- (46) E. R. H. JONES et M. C. WHITING, J. chem. Soc., 1949, p. 1419.
- (47) A. W. NINEHAM, R. A. RAPHAEL, J. chem. Soc., 1949, p. 118.
- (48) A. A. PETROV, B. T. KUPIN, J. Gen. Chem. URSS, 1959, 29, 3153.
- (49) B. S. KUPIN et A. A. PETROV, Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 3999.
- (50) A. A. PETROV et B. T. KUPIN, Zh. obshch. Khim., 1958, 28, 1999.
- (51) B. S. KUPIN et A. A. PETROV, Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 2281.
- (52) I. N. NAZAROV, Usp. Khim., 1951, 20, 71.
- (53) L. H. SARETT, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 1715.
- (54) M. N. SHCHUKINA et I. A. RUBSTON; J. gen. Chem. URSS,
1948, 18, 1645.
- (55) G. L. HEKKERT et W. DRENTH, Rec. Trav. chim. Pays-Bas,
1961, 80, 1285.
- (56) L. BOS, J. F. ARENS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas,
1963, 82, 157.
- (57) MATHIEU et ALLAIS, page 215.
- (58) I. N. NAZAROV et I. V. TORGOV, Zh. obshch. Khim.,
J. gen. Chem., 1948, 18, 1332 ; Chem. Abstr. 1949, 43, 2161.
- (59) I. N. NAZAROV, Zh. obshch. Khim. (J. gen. Chem.), 1951, 21, 374.
Chem. Abstr., 1951, 45, 7569.
- (60) I. N. NAZAROV, Invest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1941, p. 423.
Chem. Abstr., 1942, 36, 1296.
- (61) E. HANSCHKE, Ber., 1955, 88, 1043.
- (62) J. VARAGNAT, Thèse Lyon 1960.
- (63) J. COLONGE et P. LASFARGUES, Bull. Soc. chim., 1962, p. 177.
- (64) Van RAMBURG et Van der BURG, Chem. Zbl., 1923, I, 1086.
- (65) R. PAUL, C. R. Acad. Sci., 1938, 206, 1028.
- (66) S. OLSEN et R. BREDOCH, Ber., 1958, 91, 1590.
- (67) S. DOURIS, C. R. Acad. Sci., 1913, 157, 57.
- (68) ARAKI, Men. Coll. Sci. Kyoto (A), 16, 155.
Chem. Zbl., 1933, II, 1860.

- (69) B. ABRAMOVITCH et C. R. HAUSER, J. amer. chem. Soc., 1942, 64, 2274.
- (70) H. S. RHINESMITH, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 597.
- (71) M. DELEPINE et G. AUMIARD, C. R. Acad. Sci., 1944, 219, 265.
- (72) J. DOEUVRE, Bull. Soc. chim., 1928, (4), 45, 356.
- (73) I. A. FAVORSKAYA et E. N. AUVIRIEN, Zh. obshch. Khim., 1962, 32, 1373.
- (74) J. DOEUVRE, Bull. Soc. chim., 1929, 46, 140.; 1936, 3, 612.
- (75) K. MOSTAFAVI, Thèse Ingénieur-docteur, LYON, 1938, p. 62.
J. COLONGE et K. MOSTAFAVI, Bull. Soc. chim., 1938, 5(5), 964.
- (76) Y. R. NAVES, Helv. chim. Acta, 1948, 31, 908.; 1949, 32, 1154.
- (77) J. CRABALONA, Thèse Docteur Université Lyon, 1959, p. 28.
- (78) IMADA, J. pharm. Soc. Japan, 1917, 420, 119.
ASAHIINA et YOSHITOMI, J. pharm. Soc. Japan, 1917, 424, 1 ; 464 - 873.
- (79) H. FOURNIER, Bull. Soc. chim., 1910, 7, 839.
- (80) L. LEERS, Bull. Soc. chim., 1926, 39, 424.
- (81) I. N. NAZAROV et I. V. TORGOV, Izvest. Akad. Nauk. SSSR; 1943, p. 129 ; Chem. Abstr., 1944, 38, 4595.
- (82) R. JACQUEMAIN, C. R. Acad. Sci., 1934, 199, 1315.
- (83) H. MEERWEIN, Ann. Chem., 1919, 419, 145.
- (84) I. N. NAZAROV, Izvest. Akad. Nauk. S. S. S. R., 1938, p. 651.
- (85) C. F. H. ALLEN, J. amer. chem. Soc., 1930, 52, 2955.
- (86) E. E. CONNOLLY, J. chem. Soc., 1944, p. 338.
- (87) KOROBITSYNA et PIVNITSKII, Zh. obshch. Khim., 1960, 30, 4008.
Chem. Abstr., 1961, 55, 22277.
- (88) KOROBITSYNA et PIVNITSKII, Zh. obshch. Khim., 1959, 29, 691.
Chem. Abstr., 1960, 54, 1512.
- (89) V. GRIGNARD et M. FLUCHAIRE, Ann. Chim., 1928, 9, 5.
- (90) DEZSO SZABO et ISTVAN ALKONYI, Acta chim. Acad. Sci. hungar, 1955, 7, 57. Chem. Abstr., 1956, 50, 11257.
- (91) I. N. NAZAROV, Zh. obshch. Khim., 1957, 27, (89), 610.
Chem. Abstr., 1959, 53, 10887.
- (92) B. WAEGELL et G. OURISSON, Bull. Soc. chim., 1963, 2, 503.
- (93) A. KIRRMANN, Bull. Soc. chim., 1926, 39, 698.
- (94) HENRY, Ber., 1873, 6, 728 ; 1875, 8, 398 ; 1884, 17, 1133.

- (95) C. MOUREU , C. DUFRAISSE et coll.
C.R.Acad.Sci., 1928, 187, 266. 1929, 188, 1172, 1930, 191, 619 ;
1931, 192, 1389 ; 1932 , 194, 1170 ; 1934, 198, 1615 ; 1935, 199,
755 ; 1938 , 207, 1226 ; 1939, 208, 1587.
- (96) HUND et COHEN, J.amer.chem.Soc., 1931, 53, 1074.
- (97) G.F. HENNION et J.J. SHEANANN, J.amer.chem.Soc.,
1949, 71, 1964.
- (98) G.F. HENNION et JAMES, J.org.Chem., 1956, 21, 791.
- (99) I.N. NAZAROV et YANBIKOV, Bull.Acad.Sci.U.R.S.S.,
1941, p. 566. Chem.Abstr., 1943, 37, 2344.
- (100) K.N. CAMPBELL; L.T. EBY, J.amer.chem.Soc., 1938, 60, 2882.
- (101) A.N. PUDOVNIK, Zh.obshch.Khim., 1951, 21, 1462.
Chem.Abstr., 1952, 46, 4467.
- (102) A.I. ZAKHAROVA et Z.I. SERGEEVA, Zh.obshch.Khim.,
(J.gen.Chem.,) 1948, 18, 1322. Chem.Abstr., 1949, 43, 2182.
- (103) G.F. HENNION, et K.N. NELSON, J.amer.chem.Soc.,
1957, 79, 2142.
- (104) I.A. FAVORSKAYA et FAVORSKY, C.R.Acad.Sci., 1935, 200, 839.
- (105) I.A. FAVORSKAYA , J.gen.Chem.U.R.S.S., 1939 , 9, 386.
Chem.Abstr., 1939, 33, 928.
I.A. FAVORSKAYA et A.I. ZAKHAROVA, J.gen.Chem.U.R.S.S.,
1940, 10, 446. Chem.Abstr., 1940, 34, 7844.
J.gen.Chem.URSS, 1942, 12, 638 ; Chem.Abstr., 1944, 38, 1478.
J.gen.Chem.URSS, 1941, 11, 1246 ; Chem.Abstr., 1945, 39, 4047.
- (106) HURD : Solvents Corp., U.S.P., 2.274.611 ; Chem.Abstr., 1942 ,
36, 4138.
- (107) D.D. COFFMAN, JUNE CHIEN YU TSAO, L.E. SCHNIEPP et
C.S. MARVEL, J.amer.chem.Soc., 1933, 55, 3792.
- (108) I.N. NAZAROV , Izvest.Akad.Nauk.SSSR, 1938, p. 683.
- (109) I.N. NAZAROV, et YANBIKOV, Izvest.Akad.Nauk.SSSR, 1942, p. 66.
- (110) A.I. ZAKHAROVA, Zh.obshch.Khim., 1947, 17, 686.
- (111) M. BERTRAND, Thèse Marseille 1956.
- (112) J.H. WOTIZ, F.A. MILLER et R.J. PALCHAK,
J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 5055.
- (113) ISSEI IWAI, HIDEYO SHUNDO, Chem. Pharm. Bull., 1960, 8, 815.
Chem.Abstr., 1961, 55, 10.063.
- (114) K.N. CAMPBELL et L.T. EBY, J.amer.chem.Soc.,
1940, 62, 1798.

- (115) A.I. ZAKHAROVA, J. gen. Chem. (U. R. S. S.), 1947, 17, 1277 ;
Chem. Abstr., 1948, 42, 3722.
- (116) A.I. ZAKHAROVA, Zh. obshch. Khim., (J. gen. Chem.), 1949, 19,
1297 ; Chem. Abstr., 1950, 44, 1001.
- (117) A.I. ZAKHAROVA et R. A. SAPOZHNIKOVA, Zh. obshch. Khim.,
(J. gen. Chem.), 1952, 22, 1804. Chem. Abstr., 1953, 47, 6857.
- (118) M. GAUDEMAR, Ann. Chim., 1956, p. 183.
- (119) J. H. WOTIZ , A. HOLLINGSWORTH et R. E. DESSY,
J. amer. chem. Soc., 1949, 71, 1964.
- (120) J. COLONGE et A. LAGIER, Bull. Soc. chim., 1949, p. 15.
- (121) J. L. H. ALLAN, G. D. MEAKINS et M. C. WHITING,
J. chem. Soc., 1955, p. 1874.
- (122) I. N. NAZAROV et MATSOYAN, Zh. obshch. Khim., 1957, 27, 2951.
Chem. Abstr., 1958, 52, 8080.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE I</u> : Alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques	5
Bibliographie	7
Partie expérimentale	11
Conclusion	23
<u>CHAPITRE II</u> : Réduction des alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques par AlLiH_4 .	25
Bibliographie	27
Partie expérimentale	30
Conclusion.	35
<u>CHAPITRE III</u> : Hydratation et isomérisation des alcools α -acétyléniques δ -éthyléniques.	37
Bibliographie	39
Partie expérimentale	51
Alcools primaires	51
Alcools secondaires	64
Alcools tertiaires.	70
Conclusion.	114
<u>CHAPITRE IV</u> : Chlorures α -acétyléniques δ -éthyléniques.	117
Bibliographie	119
Partie expérimentale	122
Conclusion	126

<u>CHAPITRE V</u> : Hydrocarbures acétyléniques β -éthyléniques.	Pages 127
Bibliographie	129
Partie expérimentale	131
Conclusion.	138
CONCLUSIONS GENERALES.	139
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.	142

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

"LES POLYCHELATES "

Vu :

Vu et approuvé :

Les Membres du Jury :

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

MM. J. COLONGE

Jean BRACONNIER

R. PÂRIS

G. DESCOTES

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 6 Décembre 1963

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université :

P. LOUIS

DEUXIEME THESE

Thèse de Doctorat en Médecine

par M. L. L. L.

LMD - Imprimerie
99, Av. de Saxe, LYON

Dépôt Légal - Décembre 1963

